



Alexander Hirsch

***In-situ* RHEED-Untersuchungen
des PLD-Wachstums
von oxidischen Multilagen
für die Entwicklung von Bauelementen**

Dissertation
Braunschweig 2013

**In-situ RHEED-Untersuchungen des PLD-Wachstums von oxidischen
Multilagen für die Entwicklung von Bauelementen**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von Alexander Hirsch

aus Hannover

eingereicht am: 19.06.2013

mündliche Prüfung am: 15.10.2013

1. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Meinhard Schilling

2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Waag

Druckjahr: 2014

**Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik**

Abstract

Complex oxides are interesting materials to be applied in new sensor and actuator research and development. The controlled deposition of high-quality thin films is crucial to achieve their technical implementation in electronic devices. The combination of the *pulsed laser deposition* (PLD) growth technique and the *in-situ reflection high energy electron diffraction* (RHEED) characterization technique, enables the application of new and innovative concepts with respect to the fabrication of high-quality thin films in a two-dimensional growth mode. In this thesis the growth of semi-conducting zinc oxide, magnetic lanthanum-calcium manganite and multiferroic superlattices is investigated and optimized with respect to their application in multi-layered electronic devices.

First, the *in-situ* RHEED-PLD-system as well as the process of fabrication and lithographically patterning of thin films was enhanced, optimized and automated. In addition a new target carousel was constructed and successfully integrated in the PLD-system and process. Then the synthesis of polycrystalline targets composed of ZnO, ScAlMgO₄, BaTiO₃ and La_{1-x}Ca_xMnO₃ as well as the preparation of substrate surfaces of SrTiO₃, NdGaO₃, LaAlO₃, MgO, LSAT and sapphire was refined and optimized.

Following this, new growth concepts as basis for *p*-type doping of zinc oxide were investigated. The *in-situ* RHEED-characterization was used and due to a two-dimensional growth mode intensity oscillations have been observed having an oscillation period corresponding to one charge-neutral molecular layer of ZnO being deposited. By applying the *pulsed laser interval deposition* (PLID) technique two-dimensional growth of zinc oxide on GaN/Saphir substrates was imposed demonstrating an improvement for fabricating hybrid applications.

The PLD-growth of La_{1-x}Ca_xMnO₃ was optimized making it possible to grow the material in a two-dimensional growth mode using the method of continuous deposition and equally the PLID-technique. With both techniques RHEED-intensity oscillations have been observed. In addition the dependence of the structural, magnetical and electrical properties of the thin films as a function of the calcium concentration was investigated.

By using the *in-situ* RHEED-PLD-technique high-quality superlattices composed of alternating layers of ferromagnetic La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ and ferroelectric BaTiO₃ were grown up to thicknesses of 195 layers. The dependence of the magnetic properties of the superlattices from the thickness of the BaTiO₃ layer indicates a potential multiferroic coupling.

Kurzfassung

Komplexe oxidische Materialien lassen sich aufgrund interessanter Eigenschaften als elektrische Sensoren, Aktoren und in Bauelementen nutzen. Voraussetzung für die technische Nutzung der Eigenschaften ist das kontrollierte Wachstum qualitativ hochwertiger dünner Schichten. Die Kombination der Wachstumsmethode der gepulsten Laserdeposition (PLD) mit der *in-situ* Charakterisierungstechnik des *reflection high energy electron diffraction* (RHEED) ermöglicht die Anwendung innovativer Konzepte zur Herstellung von oxidischen Schichten hoher Qualität in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Wachstum von halbleitendem Zinkoxid, von magnetischem Lanthankalziummanganat und von multiferroischen Supergittern in Hinblick auf die Anwendung in mehrlagigen Bauelementen untersucht und optimiert.

Zunächst wurden das *in-situ* RHEED-PLD-System und der Prozess der Herstellung und Strukturierung weiterentwickelt, optimiert und automatisiert. Ein neuartiger Targetwechsler wurde konstruiert, in die Anlage integriert und erfolgreich zum Wachstum von Multilagen eingesetzt. Die Herstellung von keramischen Targets aus ZnO, ScAlMgO_4 , BaTiO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ sowie die Vorbehandlung von Substratoberflächen der Materialien SrTiO_3 , NdGaO_3 , LaAlO_3 , MgO, LSAT, Saphir wurden weiterentwickelt und optimiert.

Als Voraussetzung für die *p*-Dotierung des Materials Zinkoxid wurden innovative Wachstumskonzepte untersucht und angewendet. RHEED-Oszillationen, die dem Wachstum einer ladungsneutralen Lage zugeordnet werden können, konnten beobachtet werden. Mit der Methode der *pulsed laser interval deposition* (PLID) wurde Zinkoxid zweidimensional auf GaN/Saphir aufgewachsen. Dies zeigt eine Möglichkeit auf für die Verbesserung der Herstellung von qualitativ hochwertigen Hybrid-Bauelementen aus Galliumnitrid und Zinkoxid.

Das Wachstum von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ wurde optimiert. Sowohl mit der Methode der kontinuierlichen Deposition als auch mit der PLID-Methode konnte das Material zweidimensional unter der Beobachtung von RHEED-Oszillationen aufgewachsen werden. Die Abhängigkeit der strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften von der Kalziumdotierung wird diskutiert.

Darüber hinaus wurden Supergitter aus alternierenden Lagen von ferromagnetischem $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und ferroelektrischem BaTiO_3 mit Kontrolle über die *in-situ* RHEED-Charakterisierung in sehr guter struktureller Qualität der Schichten und Grenzflächen bis hin zu 195 Lagen aufgewachsen. Auf eine mögliche magneto-elektrische Kopplung deutet die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Dicke der BaTiO_3 -Lage hin.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	iii
Kurzfassung	v
Einführung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Materialien	5
1.1.1 Zinkoxid als oxidischer Halbleiter	5
1.1.2 Die dotierten Manganate	9
1.1.3 Multiferroische Materialien	17
1.2 Wachstum von dünnen Schichten	24
1.2.1 Wachstumsarten	25
1.2.2 Die Methode der gepulsten Laserdeposition	30
1.3 Analysemethoden	36
1.3.1 Beugungsverfahren (<i>In-situ</i> -RHEED)	36
1.3.2 Verfahren zur elektrischen Charakterisierung	54
1.3.3 Verfahren zur magnetischen Charakterisierung	55
2 Experimentelles	57
2.1 <i>In-situ</i> RHEED-PLD-Anlage	57
2.1.1 Grundlegender Aufbau	58
2.1.2 <i>Excimer</i> -Laser	59
2.1.3 Strahlengang	60
2.1.4 Wachstumskammer	63
2.1.5 <i>In-situ</i> Hochdruck-RHEED	65
2.1.6 Konstruktion eines Targetwechslers	67
2.2 Spezifikation der Charakterisierungsmethoden	71
2.2.1 Röntgendiffraktometrie	72
2.2.2 Rastermikroskopie	72
2.2.3 Verfahren zur elektrischen Charakterisierung	73

3	Präparation	75
3.1	Herstellung der Targets	75
3.1.1	Bariumtitanat-Targets	76
3.1.2	Manganat-Targets	78
3.1.3	Zinkoxid-Targets	81
3.1.4	Scandiumaluminiummagnesiumoxid-Targets	83
3.1.5	Überblick über die Parameter für die Targetherstellung	85
3.2	Vorbehandlung der Substrate	86
3.2.1	Strontiumtitanat	86
3.2.2	Neodymgallat	93
3.2.3	Magnesiumoxid	96
3.2.4	Lanthanaluminat	96
3.2.5	LSAT	96
3.2.6	Saphir	96
3.2.7	Galliumnitrid	101
3.2.8	Parameter für die Substratvorbehandlung	102
3.3	Prozess der Schichtherstellung	103
3.3.1	Justierung der Plasmakeule	103
3.3.2	Vorbereitung des Depositionsprozesses	103
3.3.3	Depositionsprozess	107
3.3.4	Beendigung des Depositionsprozesses	108
3.4	Strukturelle Charakterisierung	108
3.4.1	Optische Kontrolle	108
3.4.2	Rasterkraftmikroskopie	108
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie	109
3.4.4	Röntgendiffraktometrie	109
3.5	Strukturierung der Proben	110
3.5.1	Technik der Strukturierung	111
3.5.2	Vorbereitende Arbeitsschritte	111
3.5.3	Aufprägung eines Musters	111
3.5.4	Anbringen der ohmschen Kontakte	111
3.5.5	Befestigung der Proben auf dem Probenträger	112
3.5.6	Bonden der Kontakte	113
4	Ergebnisse	115
4.1	Zinkoxid	115
4.1.1	Konventionelles Wachstum von Zinkoxid	116
4.1.2	Innovatives Wachstum von Zinkoxid	126
4.1.3	Zusammenfassung	143
4.2	Manganate	145
4.2.1	Untersuchung des Wachstums	145
4.2.2	Einfluss der Kalziumdotierung	154
4.2.3	MOKE-Messungen	165

4.3	Wachstum von multiferroischen Supergittern	174
4.3.1	Ferroelektrisches Bariumtitanat	174
4.3.2	Ferromagnetisches Lanthankalziummanganat	178
4.3.3	Multiferroische Supergitter	178
4.3.4	Zusammenfassung und Ausblick	187
	Zusammenfassung und Ausblick	189
	Literaturverzeichnis	195
	Veröffentlichungen	215
	Anhang	220
	A Grundlagen von Kristallgittern	223
	B Grundlagen der Beugungstheorie	227
	C Elektrische und magnetische Charakterisierung	233
	D Funktionsweise von Anlagen und Geräten	245
	E Prozess der Targetherstellung	251
	F Vorbehandlung der Substrate	255
	G Prozess der Strukturierung	261
	H Methoden der Charakterisierung	267
	Abkürzungsverzeichnis	271
	Abbildungsverzeichnis	272
	Tabellenverzeichnis	276
	Danksagung	277

Einführung

Oxidische Materialien weisen eine Vielzahl faszinierender Eigenschaften auf und zeigen bemerkenswerte Phänomene, die sich vielfältig in Form von elektrischen und opto-elektronischen Bauelementen, Sensoren und Aktoren für die praktische Anwendung nutzen lassen (vgl. z. B. [1, 2]). Insbesondere die Eigenschaften dünner Schichten unterscheiden sich von denen kompakter dreidimensional ausgedehnter kristalliner Materialien (vgl. z. B. [3]). Dabei spielen die Grenzflächen eine entscheidende Rolle [4], wie z. B. bei der Entstehung von zweidimensionalen Elektronengasen an der Grenzfläche von auf Strontiumtitanat aufgewachsenem Lanthanaluminat (vgl. [5, 6]). Für die Anwendung sind der Riesenmagnetwiderstandseffekt (*giant magneto resistance*) GMR-Effekt [7] und der kolossale Magnetwiderstandseffekt (*colossal magneto resistance*) CMR-Effekt [8] sowie Materialien, die multiferroische Eigenschaften aufweisen [9], interessant. Multiferroische Materialien lassen sich als Dünnschichten (vgl. z. B. [10]) oder Multilag (vgl. z. B. [11]) realisieren.

Essentielle Voraussetzung für die technische Nutzung der Eigenschaften der oxidischen Materialien ist kontrolliertes Wachstum von qualitativ hochwertigen dünnen Schichten. Insbesondere bei Mehrlagenbauelementen sind die strukturelle Qualität sowie die Rauigkeit der Ober- bzw. Grenzflächen entscheidend. Die beste Qualität ergibt sich, wenn das Material in einem zweidimensionalen Modus aufwächst (vgl. z. B. [12]). Dem Wachstumsprozess kommt daher eine hohe Bedeutung zu. Nur über eine präzise Kontrolle der chemischen Zusammensetzung, der Anordnung der Atome, der Morphologie und der Dicke der Lagen ist die Entwicklung von Mehrlagenbauelementen möglich. Eine Verbesserung der Wachstumstechniken und -prozesse zur Herstellung qualitativ hochwertiger dünner Schichten und Supergitter eröffnet vielfältige Möglichkeiten für die Entwicklung von Funktionsschichten aus oxidischen Materialien in Hinblick auf die Anwendung in Bauelementen, Sensoren und Aktoren.

Zum Wachstum komplexer oxidischer Materialien eignet sich besonders die Technik der gepulsten Laserdeposition (PLD) (vgl. z. B. [13]). Eine Deposition des Materials ist bei hohen Sauerstoffhintergrunddrücken möglich. Die Methode basiert auf der gepulsten Ablation von Material mittels eines hochenergetischen Lasers. Das Wachstum findet außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts statt. Unter geeigneten Bedingungen begünstigt die PLD-Methode das zweidimensionale Wachstum. Wegen der kurzen Dauer des Laserpulses findet zum einen eine hohe Übersättigung des Plasmas und zum anderen eine Trennung von Deposition und Wachstum durch Rekristallisation und Reorganisation statt. Dadurch werden kinetische Vorgänge an der Oberfläche begünstigt, die das zweidimensionale Auffüllen der Lage gegenüber dem dreidimensionalen Wachstum bevorzugen [13, 14].

Zur Charakterisierung, Kontrolle und Optimierung des Wachstums eignet sich insbesondere das Verfahren des RHEED (*reflection high energy electron diffraction*). Die Methode ist sehr oberflächensensitiv und eignet sich zum einen zur Charakterisierung der strukturellen

Qualität der aufwachsenden Schichten über das Beugungsmuster und zum anderen zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit beim zweidimensionalen Lagenwachstum über die Auswertung des oszillierenden Verlaufs der Intensität der Reflexe des Beugungsmusters. Insbesondere beim Wachstum von Multilagen ist die *in-situ* Kontrolle der Lagendicke sowie der Qualität der Grenzflächen möglich. Mit der Entwicklung des *Hochdruck*-RHEED-Systems [15] ist der *in-situ* Einsatz beim Wachstum oxidischer Materialien mit der Technik der gepulsten Laserdeposition möglich. Durch die Kombination der Wachstumsmethode der gepulsten Laserdeposition mit der Charakterisierungsmethode des *in-situ*-RHEED wird es über die Technik der PLID (*pulsed laser interval deposition*) [16] bei geeigneten Parametern möglich, oxidische Materialien zweidimensional unter Bedingungen aufzuwachsen, bei denen normalerweise dreidimensionales Wachstum vorherrschend ist.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit *in-situ RHEED-Untersuchungen des PLD-Wachstums von oxidischen Multilagen für die Entwicklung von Bauelementen*. Die Optimierung des Wachstums erfolgt in Hinblick auf die Anwendung in mehrlagigen Strukturen. Dazu werden die Schichten strukturell, magnetisch und elektrisch charakterisiert. Es wird u. a. untersucht, inwieweit es durch den Einsatz innovativer Konzepte möglich ist, die Wachstumsbedingungen derart zu beeinflussen, dass sich der zweidimensionale Wachstumsmodus einstellt. Zur Entwicklung von Bauelementen sind meist mehrere Funktionsschichten mit unterschiedlichen physikalischen und elektrischen Eigenschaften notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Wachstum von halbleitendem Zinkoxid, magnetischem Lanthankalziummanganat und von multiferroischen Supergittern in Hinblick auf die Anwendung in mehrlagigen Bauelementen untersucht und optimiert.

Materialien

Zinkoxid ist als halbleitendes oxidisches Material für die Herstellung von Bauelementen geeignet (vgl. z. B. [1, 17, 18]). Aufgrund seiner direkten Bandlücke im UV-Bereich sind *pn*-Übergänge für die Realisierung von opto-elektronischen Anwendungen interessant. Das Wachstum der Schichten (vgl. z. B. [19–21]) und eine reproduzierbare, hinreichende und stabile *p*-Dotierung (vgl. z. B. [18, 22, 23]) sowie die Herstellung von Bauelementen basierend auf Zinkoxid (vgl. z. B. [24–27]) sind Gegenstand aktueller Forschung.

Die Verbindung $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ weist in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung interessante physikalische Eigenschaften auf, die sich durch von außen einwirkende Einflüsse verändern lassen (vgl. z. B. [28]). Im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ existiert für tiefe Temperaturen eine stabile ferromagnetische metallische Phase. Außerdem zeigt das Material einen intrinsischen Magnetowiderstandseffekt, den CMR-Effekt [8]. Daher ist die Untersuchung des Wachstums der dotierten Manganate neben dem besseren Verständnis der physikalischen Phänomene an den Phasengrenzen auch für den praktischen Einsatz des Materials, z. B. als Magnetfeldsensoren, interessant. Das Wachstum qualitativ hochwertiger Schichten sowie die detaillierten Untersuchungen der Materialeigenschaften sind Voraussetzung für die Anwendung der Verbindung als Funktionsschicht in Mehrlagenbauelementen.

Multiferroische Materialien sind durch das Auftreten mehrerer ferroischer Eigenschaften in derselben Phase gekennzeichnet. Dadurch ergeben sich Wechselwirkungen in der Beeinflussung der ferroischen Eigenschaften. Besonders interessant sind die magneto-elektrischen multiferroischen Materialien. In dieser Materialklasse ist es möglich, die elektrische Polarisie-

rung zusätzlich über das magnetische Feld und ebenso die Magnetisierung über das elektrische Feld zu beeinflussen. Neben dem besseren grundlegenden Verständnis der Mechanismen der Multiferroizität bietet die Kopplung mehrerer ferroischer Eigenschaften einen weiteren Freiheitsgrad in Hinblick auf die Entwicklung von Bauelementen. Dies hat, z. B. für die weitere Verkleinerung von Bauelementen, Vorteile. Durch die Verwendung multifunktionaler Materialien ist es möglich, dass ein Bauelement mehrere Aufgaben übernimmt. Außerdem ergeben sich aus der Kopplung der Eigenschaften neue Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. eine Speicherung von Daten über magnetische Domänen, die über ein elektrisches Feld geschrieben und/oder ausgelesen werden können [9, 11].

Die Realisierung magneto-elektrischer multiferroischer Materialien ist schwierig. Eine Möglichkeit besteht in mehrphasigen multiferroischen Systemen. Dabei wird die Multiferroizität durch die Kombination mehrerer einphasiger ferroischer Materialien erzeugt. Diese künstlichen Materialien bestehen aus alternierenden ferromagnetischen und ferroelektrischen Lagen, die zu einem Supergitter kombiniert werden. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie die Qualität der Multilagenstruktur sind stark von der strukturellen Qualität der einzelnen Lagen sowie der Grenzflächen abhängig. Auch bei der multiferroischen Kopplung spielt die Verspannung der epitaktisch gewachsenen Lagen eine wichtige Rolle. Dem Wachstumsprozess kommt daher eine hohe Bedeutung für die Herstellung der für die Anwendung relevanten qualitativ hochwertigen Multilagen zu [11, 29, 30].

Kapitelübersicht

Diese Arbeit ist in vier Kapitel gegliedert: *Grundlagen*, *Experimentelles*, *Präparation* und *Ergebnisse*.

Im Kapitel *Grundlagen* werden die theoretischen Grundlagen erläutert. Dabei wird zunächst auf die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit aufgewachsenen *Materialien* eingegangen. Anschließend wird das *Wachstum von dünnen Schichten* unter Berücksichtigung der sich aus der Methode der gepulsten Laserdeposition (PLD) ergebenden Besonderheiten erläutert. Abschließend werden die *Analysemethoden* zur Charakterisierung des Wachstums von Dünnschichten und Multilagen vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf das Beugungsverfahren des *in-situ*-RHEED eingegangen.

Das zweite Kapitel, *Experimentelles*, dient der Erläuterung des für das Wachstum und die Charakterisierung der Schichten erforderlichen experimentellen Hintergrunds. Es wird insbesondere auf den Aufbau sowie die wichtigen Parameter und Besonderheiten der *in-situ RHEED-PLD-Anlage* eingegangen. Die vorgenommenen Umbauten, Anpassungen und Verbesserungen in Hinblick auf das Multilagenwachstum werden erläutert. Die *Konstruktion des Targetwechslers* für das Wachstum von Multilagen wird vorgestellt. Abschließend wird auf die *Spezifikation der Charakterisierungsmethoden* eingegangen.

Im Kapitel *Präparation* wird auf die Arbeiten, die zur Herstellung und Charakterisierung von Dünnschichten, Multilagen und Bauelementen notwendig sind, eingegangen. Zunächst wird die Optimierung und *Herstellung der Targets* vorgestellt. Die Oberflächen der Substrate haben Einfluss auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften des aufwachsenden Materials. Voraussetzung für das Wachstum von qualitativ hochwertigen Schichten und Mehrlagenbauelementen ist eine atomar glatte, einheitlich terminierte Substratoberfläche. Optimierung, Weiterentwicklung und Anwendung der *Vorbehandlung der Substrate* werden erläutert. Anschließend wird auf den Prozessablauf der *Schichtherstellung* sowie der *strukturellen Cha-*

akterisierung eingegangen. Für die elektrische Vermessung sowie zum Einsatz der Schichten und Multilagen als Sensoren und Bauelemente ist eine Strukturierung sowie das Anbringen von ohmschen Kontakten erforderlich. Die Entwicklung und Optimierung des Prozesses der *Strukturierung der Proben* bildet den Abschluss dieses Kapitels.

Im abschließenden Kapitel werden die *Ergebnisse* des Wachstums der Schichten und Multilagen vorgestellt und diskutiert. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem Wachstum von *Zinkoxid*. Zunächst werden die Ergebnisse des *konventionellen Wachstums von Zinkoxid* auf dem standardmäßig als Substratmaterial eingesetzten Saphir beschrieben. In Hinblick auf eine *p*-Dotierung und den Einsatz von Zinkoxidschichten in Mehrlagenbauelementen sind innovative Konzepte erforderlich, wie die Anwendung der PLID-Methode und das Wachstum gitterangepasster Zwischenschichten aus ScAlMgO_4 . Das *innovative Wachstum von Zinkoxid* wird vorgestellt.

Im zweiten Abschnitt werden die Untersuchungen und Optimierungen an dotierten *Manganaten* beschrieben. Zunächst wird die *Untersuchung des Wachstums* vorgestellt. Anschließend wird der *Einfluss der Kalziumdotierung* auf die strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften diskutiert. Abschließend werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *magneto-optischen Kerr-Effekt*-(MOKE-)Messungen an Manganatschichten vorgestellt.

Der letzte Abschnitt des Kapitels behandelt das *Wachstum von multiferroischen Supergittern*. Zunächst wird auf die Optimierung des Wachstums der einzelnen Lagen aus *ferroelektrischem Bariumtitanat* und *ferromagnetischem Lanthankalziummanganat* in Hinblick auf Multilagen eingegangen. Anschließend werden das Wachstum der *multiferroischen Supergitter* und die Untersuchung der Eigenschaften vorgestellt.

Die Arbeit schließt mit der *Zusammenfassung* und dem *Ausblick* auf mögliche weiterführende Arbeiten.

Kapitel 1

Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen für diese Arbeit erläutert. Dabei wird zunächst auf die Eigenschaften der im Rahmen der Arbeit aufgewachsenen Materialien eingegangen. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen zum Wachstum von Dünnschichten unter Berücksichtigung der sich aus der Methode der gepulsten Laserdeposition ergebenden Besonderheiten erläutert. Abschließend werden die zur Charakterisierung der zum Wachstum von Dünnschichten und Multilagen wichtigen Methoden behandelt. Dabei wird insbesondere auf die Methode des *reflection high energy electron diffraction* (RHEED) eingegangen. Die Vorzüge der *in-situ* Kontrolle des Wachstums werden erläutert.

1.1 Materialien

Die Arbeit befasst sich mit dem kristallinen Wachstum oxidischer Materialien auf einkristallinen Substraten. Es existiert eine Vielzahl von oxidischen Materialien, die sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Diese Materialien eignen sich in Form von dünnen Schichten für die Anwendung in elektronischen Bauelementen. Dünnschichten sind Materialien, die durch Kondensation von einzelnen atomaren oder molekularen Einheiten entstehen und Schichtdicken aufweisen, die geringer als einige Mikrometer sind [31]. Die Materialien haben in der Form von dünnen Schichten andere Eigenschaften als die entsprechenden kristallinen Materialien ohne Einschränkung in der räumlichen Ausdehnung. Aufgrund ihrer Eigenschaften sind oxidische Materialien sehr interessant in Hinblick auf ihren Einsatz als Funktionsschichten in elektronischen Bauelementen.

In den folgenden Abschnitten wird auf die im Rahmen dieser Arbeit aufgewachsenen Materialien eingegangen. Dazu zählen der oxidische Halbleiter Zinkoxid, die dotierten ferromagnetischen Manganate, das ferroelektrische Bariumtitanat sowie die multiferroischen Materialien. Die Grundlagen von Kristallgittern sind in komprimierter Form im Anhang A.3 dargestellt.¹

1.1.1 Zinkoxid als oxidischer Halbleiter

Zinkoxid ist ein oxidisches Material, das halbleitend ist mit einer direkten Bandlücke im ultravioletten Bereich. Es ist daher interessant für optoelektronische Anwendungen und eignet sich zur Kombination mit anderen oxidischen Funktionsschichten in Bauelementen.

¹Für einen detaillierten Überblick sei an dieser Stelle auf die Grundlagenbücher zur Festkörperphysik verwiesen [32–34].

Im Folgenden sind die strukturellen Eigenschaften aufgeführt. Anschließend werden die physikalischen Eigenschaften des Materials beschrieben. Ein guter und umfassender Überblick über Grundlagen, Materialeigenschaften und Anwendungen von Zinkoxid ist in [35] gegeben.

1.1.1.1 Kristallstruktur

Grundsätzlich kann Zinkoxid in drei Kristallstrukturen vorkommen: in der *Wurtzit*-Struktur, in der *Zinkblende*-Struktur und in der gleichen Struktur wie das *Rochelle-Salz*. Die thermodynamisch stabile Struktur ist unter normalen Bedingungen die Wurtzitstruktur. Die Zinkblende-Struktur kann auf kubischen Substraten induziert werden. Die Struktur des *Rochelle-Salz* entsteht nur bei hohen Drücken.

Die Wurtzitstruktur wird durch die Raumgruppe $P6_3mc$ (*Hermann-Mauguin*) bzw. C_{6v}^4 (*Schoenflies*) beschrieben. Jedes Zn^{2+} -Kation und jedes O^{2-} -Anion ist tetraedisch von jeweils vier Ionen des anderen Materials umgeben. Die Bindung zwischen den Ionen liegt energetisch an der Grenze zwischen einer kovalenten Bindung und einer Ionenbindung. Abbildung 1.1 zeigt in Teil (a) die schematische Darstellung der Wurtzitstruktur und in Teil (b) die Projektion dieser Struktur auf die Grundfläche [35, 36].

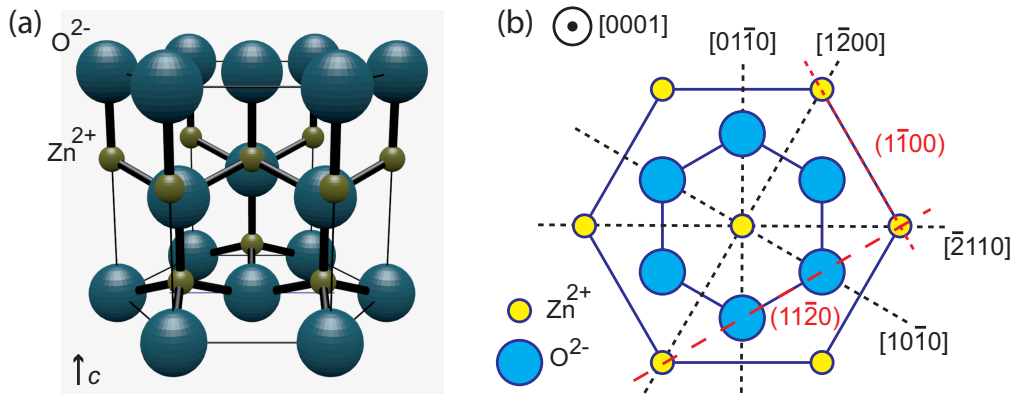


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Wurtzitstruktur des Zinkoxids. (a) hexagonales Kristallgitter, (b) Projektion des Kristallgitters auf die (0001)-Grundfläche. Die Orientierungen $(11\bar{2}0)$ und $(1\bar{1}00)$ sind in der Zeichnung markiert.

Die Einheitszelle der Wurtzitstruktur ist hexagonal (vgl. Abb. 1.1). Ionen einer Sorte sind in einer Ebene jeweils auf einem Hexagon angeordnet. Dabei sind die Ionen an den Ecken und in der Mitte des Sechsecks platziert. Die Gitterkonstanten liegen bei $a \approx 0,32498$ nm sowie $c \approx 0,52006$ nm und können u. a. in Abhängigkeit von der Temperatur, der Gitterverspannung sowie von den Kristallfehlern variieren.

Die räumliche Struktur entlang der c -Achse besteht aus einer alternierenden Abfolge von Flächen mit Sauerstoffionen und Flächen mit Zinkionen. Diese sind in der Stapelfolge der hexagonal dichtesten Packung angeordnet. Der Abstand der Bindungslänge zwischen einem Zink- und einem Sauerstoffion entlang der c -Achse entspricht ca. $0,375 \cdot c$. Die (0001)-Oberfläche des Kristalls ist daher entweder zink- oder sauerstoffterminiert, d. h. sie kann entweder aus Zinkkationen oder aus Sauerstoffanionen bestehen. Da an der Oberfläche in einem Fall nur positiv geladene Ionen und im anderen Fall nur negativ geladene Ionen vorhanden sind, spricht man auch von Zn-polarer bzw. O-polarer Oberfläche. Die O-polare, sauerstoffterminierte bzw. sauerstoffreiche Oberfläche ist stabiler.

Abbildung 1.1 (b) zeigt die Projektion der Kristallstruktur auf die hexagonale Grundfläche. Außerdem sind die $(11\bar{2}0)$ - und $(1\bar{1}00)$ -Ebenen des Kristalls eingezeichnet. In Tabelle 1.1 sind die strukturellen Parameter der Wurtzitstruktur des Materials Zinkoxid dargestellt.

Kristall- struktur	Gitterparameter	Ausdehnungs- koeffizienten	Raumgruppe
hexagonal	$a = 0,32498 \text{ nm}$	$\alpha_{\perp c} = 4,75 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$	P6 ₃ mc
	$c = 0,52066 \text{ nm}$	$\alpha_{\parallel c} = 2,9 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$	C _{6v} ⁴

Tabelle 1.1: Strukturelle Parameter der Wurtzitstruktur von Zinkoxid [35, 36]

1.1.1.2 Materialeigenschaften

Aufgrund seiner Eigenschaften ist Zinkoxid als Material für optoelektronische Anwendungen interessant. Zinkoxid hat bei Raumtemperatur eine Bandlücke mit direktem Übergang von ca. 3,3 eV. Der strahlende Übergang wird durch Exzitonen beeinflusst. Aufgrund der relativ hohen Exzitonen-Bindungsenergie von 60 meV ist Zinkoxid ein effizienter UV-Emitter mit geringer Bandweite [36]. Für Details und Untersuchungen zur Bandstruktur sei auf [35] verwiesen. Ein Überblick über wichtige Materialeigenschaften des Zinkoxids ist in Tabelle 1.2 gegeben.

Eigenschaften von Zinkoxid		
physikalisch	Schmelzpunkt $T_S = 2242 \text{ K}$	Dichte $\rho = 5,67 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
optoelektronisch (bei 300 K)	Bandlücke $E_g = 3,27 \text{ eV}$	Exzitonen-Bindungsenergie $E_{EB} = 60 \text{ meV}$
elektrisch ² (bei 300 K)	Beweglichkeit $\mu = 205 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	Ladungsträgerkonzentration $n = 6,0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Tabelle 1.2: Ausgewählte Materialeigenschaften von Zinkoxid. Für weitere Details siehe [35, 36].

²Die in der Tabelle für Beweglichkeit μ und die Ladungsträgerkonzentration n angegebenen Zahlenwerte entsprechen Werten von sehr guten Schichten (vgl. auch [35, 37]). In der Literatur findet man eine weite Streuung der Beweglichkeiten μ und Ladungsträgerkonzentrationen n von polykristallinen gesinterten Proben, aufgewachsenen Dünnschichten und gezüchteten Einkristallen aus Zinkoxid (vgl. z. B. [35, 38, 39]).

Die Leitfähigkeit in Halbleitern hängt stark von den vorherrschenden Streumechanismen ab. Die Streuung der Ladungsträger findet an Abweichungen von der Symmetrie der Kristallstruktur statt, d. h. hauptsächlich an Kristallfehlern und Fremdatomen, an optischen und akustischen Phononen sowie eindotierten ionisierten Störstellen. Aufgrund von natürlich im Kristall vorhandenen Defekten sowie des Zinküberschusses sind nicht explizit dotierte Zinkoxidkristalle n -leitend. Die Werte für die Kristalle unterscheiden sich in Abhängigkeit von Wachstumsmethode und Dotierung. Bei Dünnschichten haben im Unterschied zu Kristallen die Schichtdicke und das Substrat zusätzlichen Einfluss auf die elektrischen Parameter. Die Transporteigenschaften sind außerdem stark abhängig von der Temperatur. Für den Einsatz von Zinkoxid in optoelektronischen Bauelementen ist eine stabile und reproduzierbare p - sowie n -Dotierung der Schichten erforderlich. Die n -Dotierung von Zinkoxidschichten ist Stand der Technik. Eine stabile reproduzierbare p -Dotierung ist Gegenstand aktueller Forschung [36].

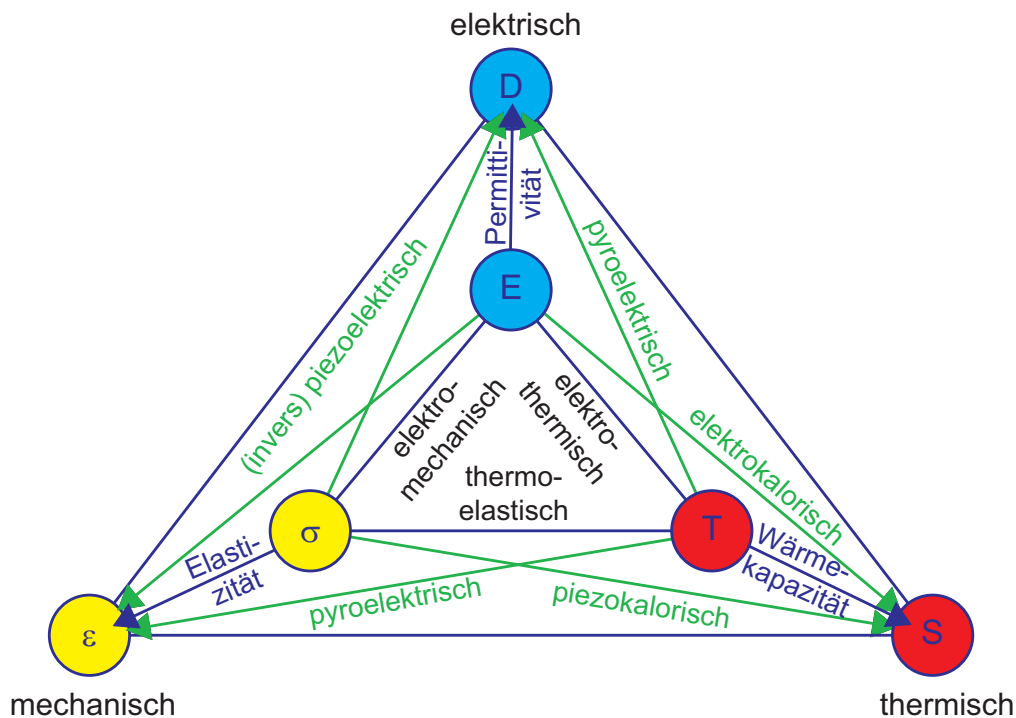


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen mechanischer, thermischer und elektrischer Energie sowie deren gegenseitiger Beeinflussung. Die mechanische Spannung σ bestimmt die Dehnung ϵ , die Temperatur T die Entropie S und das elektrische Feld E die elektrische Verschiebungsdichte D . Die aus den Wechselwirkungen resultierenden Effekte sind in der Zeichnung markiert (angelehnt an [35]).

Zinkoxid hat eine Vielzahl weiterer Eigenschaften, wie z. B. Piezo- und Pyroelektrizität, die es als Material für die Anwendung in Dünnschichtbauelementen interessant werden lassen. In Abbildung 1.2 sind schematisch die Zusammenhänge zwischen mechanischer, thermischer und elektrischer Energie und die daraus resultierenden Effekte dargestellt. Einige mögliche Anwendungen von Zinkoxidschichten sind: optisch transparente Transistoren, effiziente blaue Leuchtdioden, Sensoren zur Detektion von Gasen, Photodetektoren sowie Laser und Solarzellen auf der Basis von Nanostrukturen.

1.1.2 Die dotierten Manganate

Die Materialklasse der dotierten Manganate ist sowohl für die Untersuchung von physikalischen Phänomenen als auch für die praktische Anwendung in elektronischen Bauelementen und Sensoren interessant [28].

In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Materials und der detaillierten Kristallstruktur sowie von außen einwirkenden Einflüssen, wie Magnetfeld, Druck und Umgebungstemperatur, bilden die Manganate unterschiedliche Phasen aus. Bei der Entstehung der Phasen hat die Korrelation zwischen den Elektronen entscheidenden Einfluss. An den Grenzen zwischen den Phasen treten einige physikalische Effekte auf, die noch nicht abschließend verstanden und damit Gegenstand der aktuellen Forschung sind. Die Untersuchung dieser Effekte und auftretender Inhomogenitäten in den Phasen ermöglichen zudem ein besseres Verständnis des Verhaltens von Elektronen in Kristallen.

Für die praktische Anwendung ist die Veränderung des elektrischen Widerstands beim Anlegen eines Magnetfelds von entscheidender Bedeutung. Schon kleine magnetische Felder führen zu einer großen Änderung des elektrischen Widerstands. Dieser magnetoresistive Effekt wird aufgrund der großen (bzw. kolossalen) Widerstandsänderung als CMR-(*colossal magnetoresistance*)-Effekt bezeichnet und macht die Materialien z. B. als Sensoren zur Detektion von Magnetfeldern interessant. Die Magnetoresistivität ist eine intrinsische Eigenschaft des Materials.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der chemischen Verbindung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO). Diese Verbindung hat für tiefe Temperaturen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ eine stabile ferromagnetische metallische Phase und weist einen für die Anwendung wichtigen deutlich ausgeprägten magnetoresistiven Effekt auf. Im Folgenden wird zunächst auf die Kristallstruktur von LCMO eingegangen und das Phasendiagramm der Verbindung wird erläutert. Anschließend wird der CMR-Effekt beschrieben. Es wird auf den Leitfähigkeitsmechanismus, die Phasenseparation im Nanometerbereich und die Parameter, welche die Eigenschaften der Verbindung beeinflussen, eingegangen. Ein guter Überblick über die Physik der Manganate findet sich in [28].

1.1.2.1 Kristallstruktur

Das Material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) kristallisiert in der kubischen Perowskitstruktur. Perowskite sind eine Klasse von Verbindungen mit der Summenformel ABX_3 , wobei die Buchstaben A und B jeweils ein Kation sowie X ein Anion repräsentieren. Diese Perowskitstruktur ist nur für bestimmte Größenverhältnisse der Ionenradien stabil. Aus den Ionenradien lässt sich der *Goldschmidtsche Toleranzfaktor* α bestimmen, der sich gemäß nachfolgender Gleichung definiert [40]:

$$R_A + R_X = \alpha\sqrt{2}(R_B + R_X) \quad (1.1)$$

Der Wertebereich des *Goldschmidtschen Toleranzfaktors* liegt bei $0,75 \leq \alpha \leq 1,1$. Für einen Wert von $\alpha \approx 1$ ergibt sich ein kubisches Gitter, das sich mit zunehmender Abweichung orthorhombisch verzerrt.

Die Ionen der Verbindung liegen in unterschiedlichen Valenzen vor. Das Lanthan- und das Kalziumkation liegen drei- bzw. zweiwertig vor. Da das Sauerstoffanion zweifach negativ geladen ist, muss zum Ladungsausgleich das Mangankation ebenfalls in zwei verschiedenen

Wertigkeiten vorliegen. Das Mangankation liegt entweder dreifach oder vierfach positiv geladen vor. Der Anteil an vierwertigem Mangan wird durch den Kalziumanteil bestimmt. Die Summenformel aus den einzelnen Ionen lautet:



Der Toleranzfaktor α der Verbindung lässt sich aus den Radien der Ionen bestimmen und ist damit abhängig vom Kalziumanteil x der Verbindung. Die Ionenradien lauten: $\text{La}^{3+} = 0,122 \text{ nm}$, $\text{Ca}^{2+} = 0,106 \text{ nm}$, $\text{Mn}^{3+} = 0,07 \text{ nm}$, $\text{Mn}^{4+} = 0,052 \text{ nm}$ und $\text{O}^{2-} = 0,132 \text{ nm}$. Damit ergeben sich für den Toleranzfaktor der Verbindung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Werte zwischen reinem LaMnO_3 und reinem CaMnO_3 mit $0,89 \leq \alpha \leq 0,915$ [41].

Die Einheitszelle der Perowskitstruktur des $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ist in Abbildung 1.3 gezeigt. An den Ecken des Würfels sind die Lanthan- bzw. Kalziumionen angeordnet. Das Mangankation befindet sich im Zentrum der Einheitszelle. Die Sauerstoffionen sind auf den Zentren der Außenflächen platziert. Jedes Mangankation ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben.

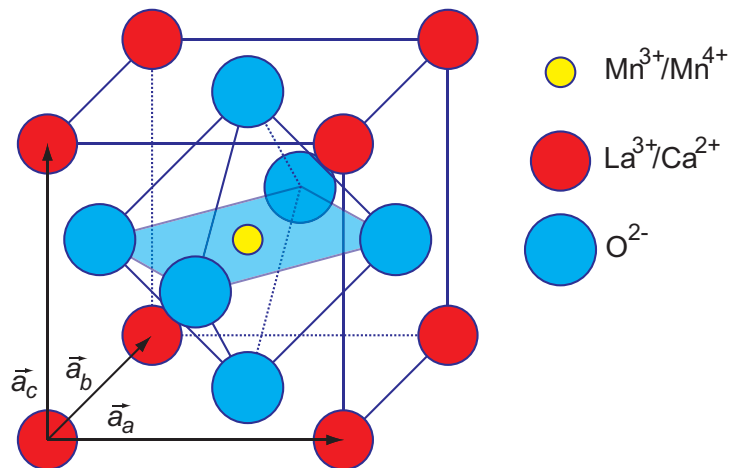


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Einheitszelle der Perowskitstruktur von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Die Kalzium- sowie die Lanthanionen sind auf den Eckpunkten und das Mangankation ist im Zentrum der Einheitszelle angeordnet. Die Sauerstoffionen sind flächenzentriert auf den Außenflächen der Einheitszelle positioniert. Die Mangankationen sind von sechs oktaedrisch angeordneten Sauerstoffionen umgeben.

Die Gitterkonstanten und Verzerrungen variieren mit dem Kalziumanteil. Die Materialien CaMnO_3 und LaMnO_3 haben eine Gitterkonstante von $0,373 \text{ nm}$ bzw. $0,390 \text{ nm}$ [41]. Die Verbindung mit einem Kalziumanteil von $x = 0,3$ hat z.B. eine Gitterkonstante von $0,386 \text{ nm}$ [42]. Die Kristallstruktur kann auch über die Raumgruppe Pnma beschrieben werden. Entsprechende Gitterkonstanten und Atomabstände von LaMnO_3 und CaMnO_3 finden sich in [43,44].

1.1.2.2 Phasendiagramm

In Abhängigkeit von der Temperatur und dem Kalziumanteil existiert $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in verschiedenen Phasen. Das Einbringen von Kalzium in die Verbindung LaMnO_3 ändert zum einen das Verhältnis von den Mangankationen Mn^{3+} zu Mn^{4+} und zum anderen den Toleranzfaktor

der Perowskitstruktur (vgl. z. B. [45]). Diese beiden Faktoren haben Einfluss auf die Materialeigenschaften. Abbildung 1.4 zeigt eine schematische Darstellung des Phasendiagramms in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Kalziumanteil.

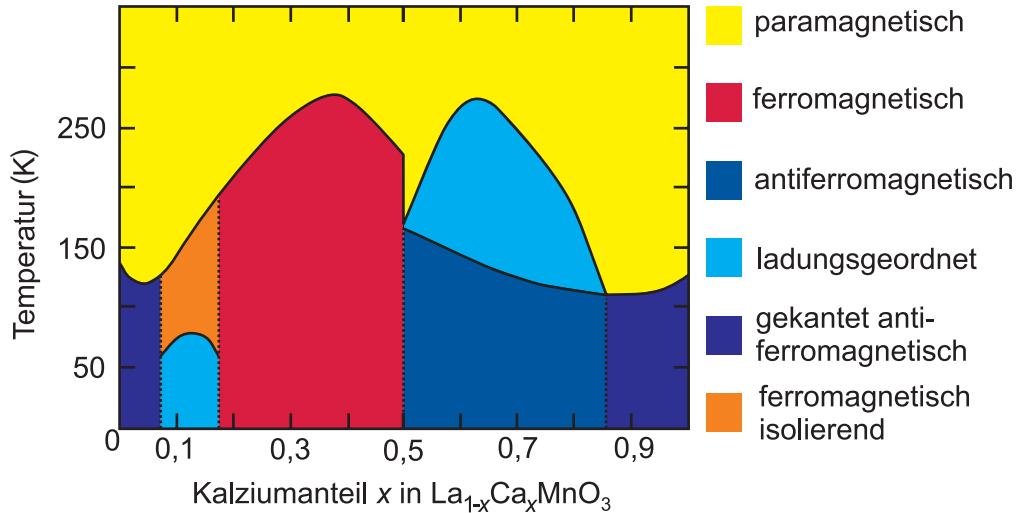


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Phasendiagramms von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. In Abhängigkeit von der Temperatur und dem Kalziumanteil sind die magnetischen Phasen des Materials gekennzeichnet (vgl. z. B. [28]).

Oberhalb einer bestimmten Temperatur T zeigt das Material für alle Dotierungen paramagnetisches Verhalten. Unterhalb dieser Temperatur ist eine magnetische Ordnung der Elektronenspins zu beobachten [46]. Je nach Kalziumanteil x liegen ferromagnetische, antiferromagnetische oder ladungsgeordnete Phasen vor. Die höchste Übergangstemperatur zwischen der ferromagnetischen und der paramagnetischen Phase liegt bei ca. 260 K.

Neben den magnetischen Eigenschaften haben die Phasen zusätzlich unterschiedliches elektrisches Verhalten (vgl. z. B. [47]). Der ferromagnetische Bereich mit Kalziumdotierung $0,2 \leq x \leq 0,5$ ist elektrisch leitend. Der paramagnetische Bereich mit den ungeordneten Elektronenspins sowie die übrigen Bereiche zeigen elektrisch isolierendes Verhalten.

Die Phasen sind teilweise koexistent. Für relativ geringe Kalziumdotierungen existiert ein ferromagnetisch isolierender und gleichzeitig ein ladungsgeordneter Bereich im Phasendiagramm. Für den Bereich mit einem Kalziumanteil von mehr als fünfzig Prozent existiert ein antiferromagnetischer und begleitend ein ladungsgeordneter Bereich. An den Rändern des Phasendiagramms liegt die gekantet antiferromagnetische Phase vor. Dieser Bereich ist inhomogen und besteht aus ferromagnetischen und antiferromagnetischen Anteilen.

Bei Konkurrenz verschiedener Phasen treten interessante physikalische Effekte auf [28]. Dies ist zum einen an den Grenzen zwischen den Phasen der Fall, zum anderen, wenn bestimmte Phasen koexistent auftreten, d. h. eine Entmischung der Phasen auf der Nanometer-Längenskala auftritt. Interessant für die technische Anwendung ist der ferromagnetisch leitende Bereich mit Kalziumdotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$. Durch die Konkurrenz des metallisch ferromagnetischen Bereichs mit dem elektrisch isolierenden paramagnetischen Bereich tritt der *kolossale Magnetowiderstands*-CMR-Effekt auf.

1.1.2.3 CMR-Effekt

Beim CMR-(*colossal magneto resistance*)-Effekt handelt es sich um einen magnetoresistiven Effekt mit negativem Koeffizienten. Ein magnetoresistiver Effekt R_{MR} zeichnet sich durch die Änderung des elektrischen Widerstands bei Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes H aus. Die Größenordnung der Widerstandsänderung ist gegeben durch [28]:

$$R_{MR} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{(R_H - R_0)}{R_H} \quad (1.3)$$

Dabei steht R_H für den Wert des elektrischen Widerstands bei einem äußeren Feld der Stärke H und R_0 für den Wert des elektrischen Widerstands ohne angelegtes magnetisches Feld.

Die Entdeckung des magnetoresistiven Effektes an dotierten Manganaten reicht ca. zwanzig Jahre zurück [28]. Im Jahre 1989 wurde in [48] an Dünnschichten aus dem kubischen Perowskit mit gemischter Manganvalenz $\text{Nd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$ der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld vermessen. Es wurde eine Abnahme des elektrischen Widerstands mit Anlegen des Magnetfeldes beobachtet. In [49] wurden im Jahre 1993 Magnetotransportmessungen an epitaktisch auf SrTiO_3 -Substraten gewachsenen $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ -Schichten durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass das Anlegen eines Magnetfeldes zu einer Widerstandsabnahme führt, die ihren größten Effekt in der Nähe der Curie-Temperatur hat. Für diesen magnetoresistiven Effekt wurde über Werte von bis zu 150 % berichtet.

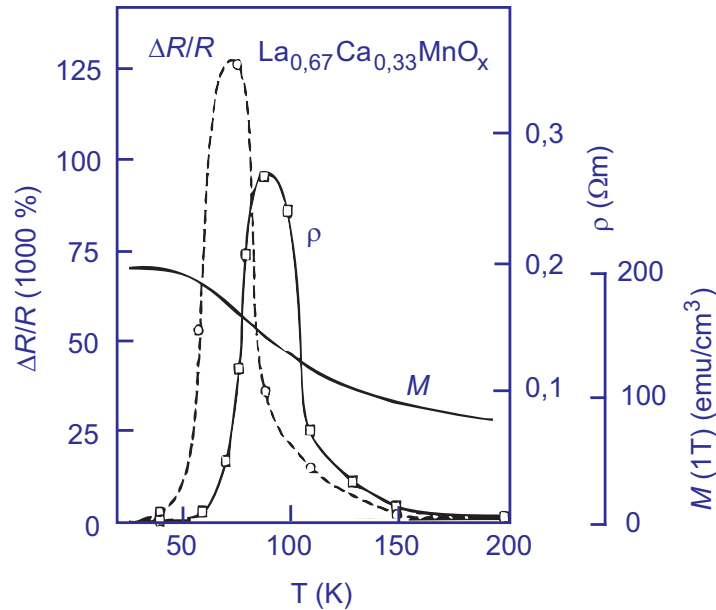


Abbildung 1.5: CMR-Effekt am $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten. Darstellung der Leitfähigkeit ρ , der Magnetisierung (M) und der Magnetoresistivität (R_{MR}) in Abhängigkeit von der Temperatur [50]

Im Jahre 1994 entdeckten Jin et al. eine neue Größenordnung des magnetoresistiven Effektes [8]. Sie führten ihre Untersuchungen an einkristallinen, epitaktisch auf LaAlO_3 -Substraten gewachsenen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_x$ -Dünnschichten durch. Dabei legten sie viel Wert auf die Optimierung der Qualität und des Wachstums der Schichten. Sie erreichten dabei sehr hohe Werte für die durch das Magnetfeld bedingte Widerstandsänderung. Der Wert bei 260 K lag bei

$R_{\text{MR}} = 1300\%$. Bei einer Temperatur von 77 K lag der Wert sogar bei $R_{\text{MR}} = 127\,000\%$ (vgl. Abb. 1.5). Da diese Werte um Größenordnungen die Magnetoresistivitätswerte des GMR- (*giant magneto resistance*-) Effekts übersteigen, wurde der Begriff des kolossalen Magnetowiderstandseffektes (CMR - *colossal magneto resistance*) geprägt [50].

Die Zusammenhänge für das Auftreten der physikalischen Effekte an den Manganaten mit gemischter Manganvalenz wurden bis heute nicht im Detail verstanden [28]. Eine einfache Veranschaulichung für das Auftreten des CMR-Effektes liefert die Betrachtung des Zusammenspiels der elektrisch leitenden Phase mit den elektrisch nicht-leitenden Phasen. Ausgerichtete Manganspins begünstigen die Leitfähigkeit, nicht geordnete Manganspins haben eine erhöhte Streuung der Ladungsträger zur Folge und behindern die elektrische Leitfähigkeit. Erfolgt durch das Anlegen eines äußeren Magnetfelds die Ausrichtung der vorher durch thermische Relaxation nicht ausgerichteten Manganspins, ergibt sich eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit und damit ein magnetoresistiver Effekt.

Darüber hinaus finden sich Auffälligkeiten beim CMR-Effekt, die auf Phaseninhomogenitäten hindeuten. Der höchste magnetoresistive Effekt tritt nur unter Randbedingungen auf, bei denen eine endliche Magnetisierung der Probe vorhanden ist, d. h. in der ferromagnetischen Phase, in der durch die ausgerichteten Manganspins die Leitfähigkeit begünstigt wird (vgl. z. B. Abbildung 1.5).

Die Inhomogenitäten der Phasen wurden auch in [51] mittels Rastertunnelspektroskopie-Messungen an $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Einkristallen sowie -Dünnschichten beobachtet. Dort konnte im Submikrometerbereich die Koexistenz von metallischen und nicht-leitenden Bereichen in der ferromagnetischen Phase nachgewiesen werden, und zwar bis hin zu Temperaturen, die deutlich unterhalb der *Curie*-Temperatur lagen. Außerdem wurde festgestellt, dass Größe und Struktur dieser Cluster stark vom Magnetfeld abhängig sind. Dies deutet darauf hin, dass der CMR-Effekt durch die Perkolation ferromagnetischer Domänen bewirkt wird.

Auch die qualitativ besten Manganatkristalle weisen intrinsische Inhomogenitäten auf [28]. Eine Phase besteht aus kleineren Bereichen bzw. Clustern im Nanometerbereich, die verschiedene Eigenschaften aufweisen, die vergleichbar sind mit denen der Phasen aus Diagramm 1.4. Zwischen den verschiedenen Phasenanteilen entsteht ein Wechselspiel, welches zu einer inhomogenen Verteilung der Elektronen führen kann. Eine geringe Änderung der Umgebungsbedingungen kann die Verteilung der Inhomogenitäten konkurrierender Phasen beeinflussen und somit zum Auftreten von physikalischen Phänomenen wie dem magnetoresistiven Effekt führen.

1.1.2.4 Elektrische Leitfähigkeit

Der Transport von Elektronen findet in den perowskitischen Manganaten nicht direkt zwischen zwei magnetischen Manganionen statt, sondern über ein dazwischen liegendes diamagnetisches Sauerstoffion, welches als Brücke dient [52]. Sowohl in reinem LaMnO_3 als auch in reinem CaMnO_3 liegen die Manganionen in einer einheitlichen Valenz vor. Die Wechselwirkung der Manganionen über das Sauerstoffanion wird durch den *Superaustausch* beschrieben (vgl. z. B. [45]). Diese Art der Kopplung führt zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung, und zwar bei LaMnO_3 zu einem Typ-A-Antiferromagneten und bei CaMnO_3 zu einem Typ-G-Antiferromagneten [53].

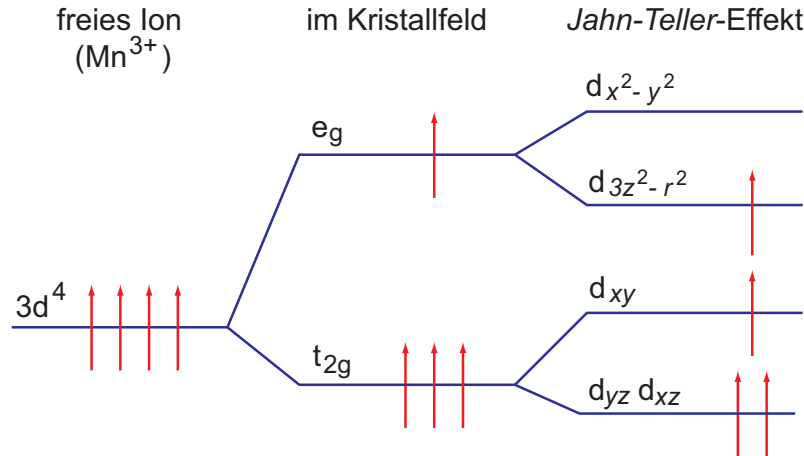


Abbildung 1.6: Energieniveaus des Manganions Mn^{3+} . Dargestellt sind die Energieniveaus des d-Orbitals als freies Ion sowie deren aufgehobene Entartung im perowskitischen Kristallfeld und nach *Jahn-Teller-Verzerrung*.

Liegen in der Verbindung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ sowohl Lanthan- als auch Kalziumionen vor, haben auch die Manganionen keine einheitliche Wertigkeit mehr. In diesem Fall erfolgt die Wechselwirkung über die Sauerstoffbrücke zwischen den Manganionen Mn^{3+} und Mn^{4+} . Bei unterschiedlich gefüllten Orbitalen der Manganionen wird die Kopplung durch *Superaustausch* durch eine andere Wechselwirkung überlagert, den *Doppelaustausch*. Im für die praktische Anwendung interessanten Bereich $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ von $0,2 \leq x \leq 0,5$ liefert das *Doppelaustausch*-Modell eine gute qualitative Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit. Das Modell wurde von C. Zener vorgeschlagen (vgl. [54, 55]) und anschließend in [56] und [57] weiterentwickelt. Anders als bei identisch gefüllten Orbitalen führt der Doppelaustausch zu einer ferromagnetischen Kopplung.

In Abbildung 1.6 ist die Besetzung der Energieniveaus der Manganionen Mn^{3+} und deren aufgehobene Entartung im perowskitischen Kristallfeld sowie nach *Jahn-Teller-Verzerrung* dargestellt. Die Elektronenstrukturen von Mn^{3+} und Mn^{4+} lauten $[\text{Ar}]3d^4$ bzw. $[\text{Ar}]3d^3$, d. h. das d-Orbital ist mit 4 bzw. 3 Elektronen besetzt (vgl. z. B. [45]).

Das elektrische Feld der umliegenden Ionen, insbesondere das der Sauerstoffanionen, wirkt auf die Elektronen der 3d-Schale. Auf die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale wirkt aufgrund ihrer Anordnung in Bezug auf die Sauerstoffionen eine geringere *Coulomb*-Abstoßung als auf die $d_{x^2-y^2}$ - und $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale. Damit wird durch das Kristallfeld die Entartung der d-Orbitale teilweise aufgehoben. Die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale liegen damit energetisch tiefer und werden als t_{2g} -Orbitale bezeichnet. Die $d_{x^2-y^2}$ - und $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale liegen unter Einwirkung des Kristallfeldes energetisch höher und werden auch e_g -Orbitale genannt. Beim Mn^{4+} sind nur die drei t_{2g} -Orbitale mit Elektronen derselben Spinrichtung besetzt. Beim Mn^{3+} ist zusätzlich das e_g -Orbital mit einem Elektron derselben Spinrichtung besetzt (Hundsche Regel) [45, 58].

Die Orbitale des Mn^{3+} -Ions erfahren eine zusätzliche Aufhebung der Entartung durch den *Jahn-Teller-Effekt*. Der das Mn^{3+} -Ion umgebende Oktaeder aus Sauerstoffionen (vgl. Abb. 1.3) erfährt durch das Mn^{3+} -Ion eine Verzerrung, d. h. eine Ausdehnung in z -Richtung und eine Stauchung in der xy -Ebene. Dadurch werden alle Orbitale mit Anteilen in z -Richtung in Richtung tieferer Energien verschoben. Da der Schwerpunkt jeweils erhalten bleibt, erfährt nur das Mn^{3+} -Ion einen Energiegewinn, da beim Mn^{4+} -Ion das e_g -Orbital nicht besetzt ist.

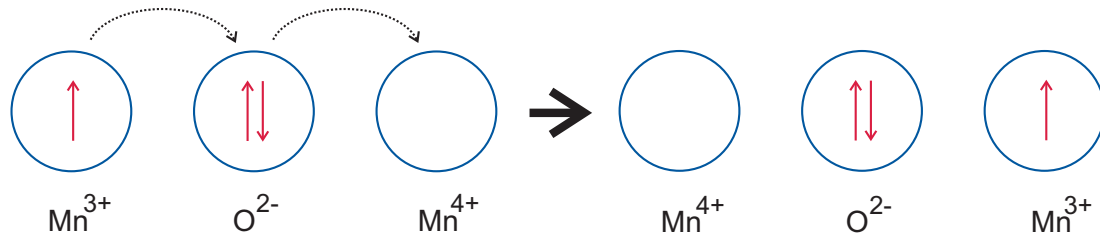


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Doppelaustauschprozesses zur Beschreibung der Elektronenbewegung zwischen Manganionen unterschiedlicher Valenz

Für den elektrischen Leitungsprozess beim Doppelaustausch geht man davon aus, dass nur die Elektronen des e_g -Orbitals zur Leitfähigkeit beitragen und die Elektronen der t_{2g} -Orbitale lokalisiert sind. In Abbildung 1.7 ist die Elektronenbewegung zwischen zwei Manganionen über ein Sauerstoffion beim Doppelaustauschprozess schematisch dargestellt [28].

Der Name *Doppelaustausch* rührt daher, dass gleichzeitig ein Elektron von Mn^{3+} -Ion zum O^{2-} -Ion und vom O^{2-} -Ion zum Mn^{4+} -Ion transportiert wird. Das Elektron verändert während des Sprungs seinen Spin nicht. Aufgrund der Hundschen Regel muss das Elektron, das vom Mn^{4+} -Ion aufgenommen wird, dieselbe Spinrichtung aufweisen wie die bereits vorhandenen Elektronen. Das Elektron, welches vom O^{2-} -Ion aufgenommen wird, muss aufgrund des Pauli-Prinzips denselben Spin haben wie das Elektron, welches vorher das O^{2-} -Ion in Richtung Mn^{4+} verlassen hat. Dadurch wird die Beibehaltung der antiparallelen Ausrichtung der Elektronenspins des Sauerstoffs ermöglicht. Der Doppelaustausch von Elektronen ist nur bei ferromagnetischer Ausrichtung möglich. Die Spinausrichtung der Manganorbitale ist dabei indirekt über die Wechselwirkung gekoppelt, die durch die Leitungselektronen hervorgerufen wird [28].

1.1.2.5 Einfluss der Kristallstruktur auf den Magnetowiderstand

Geringe Änderungen der chemischen Zusammensetzung, der Kristallstruktur und der Umgebungsbedingungen können großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften und die auftretenden Phasen der Manganate haben und damit auf den Magnetowiderstand und die entsprechenden Übergangstemperaturen. Neben der bereits diskutierten Auswirkung von gleichzeitig vorhandenen Manganionen mit gemischter Valenz und deren Einfluss auf magnetische und elektrische Eigenschaften des Materials wirkt sich neben einer möglichen chemischen Fehlordnung sowie einem eventuellen Auftreten einer Unter- bzw. Übersättigung der Verbindung mit Sauerstoff insbesondere die Variation des Kristallgitters durch die bestehende starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die physikalischen Eigenschaften aus.

Man unterscheidet zwischen statischen und dynamischen Einwirkungen auf die Kristallstruktur (vgl. z. B. [45]). Statische Änderungen der Kristallstruktur können zum einen durch den Einbau bzw. das Eindotieren anderer chemischer Ionen in das Kristallgitter erfolgen. Die unterschiedliche Größe der Ionen führt zu Veränderungen im Kristallgitter. Zum anderen können diese bei Dünnschichten auftreten, falls in Bezug auf das Substrat abweichende Kristallstrukturen bzw. Gitterkonstanten bestehen oder induziert werden. Dabei wird durch nicht angepasste Gitterkonstanten die Kristallstruktur der aufwachsenden Dünnschicht verzerrt. Auch können Gitterfehler, wie z. B. Korngrenzen, auftreten, die ebenfalls Einfluss auf

die Materialeigenschaften haben. Neben den statischen Einflüssen der Kristallstruktur wirkt sich auch die dynamische Elektron-Phonon-Kopplung auf die Materialeigenschaften aus. Die momentane Abweichung der Ionen von ihren Positionen in der idealen Kristallstruktur beeinflusst die Elektronenkonfiguration. Es existieren eine *breathing*-Verzerrung und zwei *Jahn-Teller-Moden*. Eine starke Elektron-Phonon-Kopplung kann zu einem Minimum im Potential und darüber zu einer Lokalisierung der Ladungsträger führen [59].

Toleranzfaktor und Verspannung durch das Substrat

Der Toleranzfaktor (vgl. Gleichung 1.1) hat starken Einfluss auf die Eigenschaften der Manganate [28]. In Abhängigkeit von den Radien der eingebauten Erdalkali- bzw. Seltene-Erden-Ionen verändern sich die Bindungsabstände und -winkel in der Kristallstruktur (vgl. Abb. 1.8). Dabei ist die Bindung zwischen Mangan- und Sauerstoffionen von Bedeutung. Entscheidend für die Übergangstemperatur T_c ist aber nicht der Abstand zwischen den Mangan- und Sauerstoffionen, sondern der Winkel zwischen der Mn-O-Mn-Bindung [47, 60].

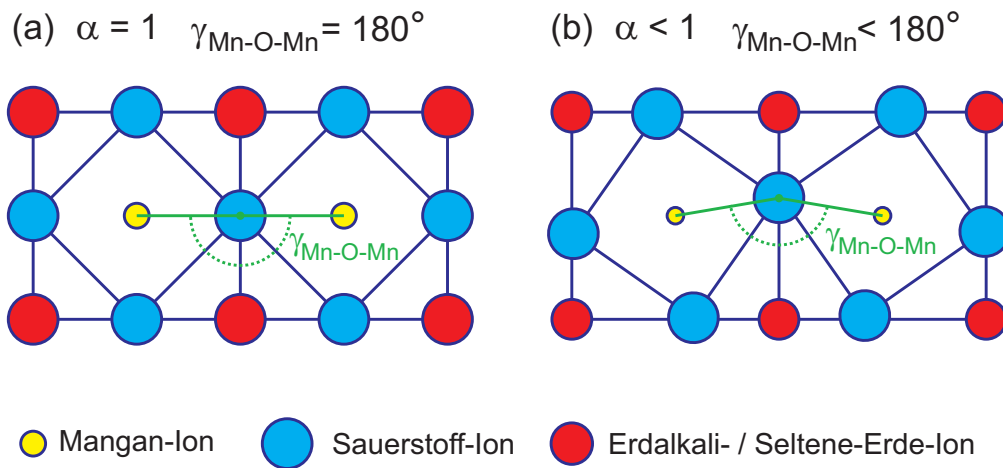


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Veränderung des Mn-O-Mn-Bindungswinkels für einen Toleranzfaktor von (a) $\alpha = 1$ und (b) $\alpha < 1$ (vgl. [45])

Der Mn-O-Mn-Bindungswinkel spielt auch bei der elektrischen Leitfähigkeit eine Rolle. Nur für einen Winkel von 180° sind die an der Leitfähigkeit beteiligten Sauerstofforbitale direkt auf die der Manganionen ausgerichtet. Dadurch verringert sich für Abweichung von der waagerechten Ausrichtung die Wahrscheinlichkeit für einen Transport der Elektronen von Manganion zu Manganion. Gleichzeitig steigt die Wahrscheinlichkeit zur Ladungslokalisierung und die Beweglichkeit der Ladungsträger sinkt [28].

Das Kristallgitter der Manganate kann bei heteroepitaktisch gewachsenen Dünnschichten auch durch die abweichenden Gitterkonstanten der Substrate gestört werden [45]. Dabei erfolgt die Störung der Kristallstruktur anisotrop. Durch die vom Substrat eingebrachte Spannung können unterschiedliche Spinstrukturen bzw. magnetische Phasen entstehen, die unterschiedliches magneto-elektrisches Verhalten bewirken [61, 62]. Die Substrate haben damit starke Auswirkung auf die magnetoresistiven Eigenschaften der Dünnschichten. Zug- und Druckbelastung der Schichten führen zu einer Reduzierung der Übergangstemperatur und einer Veränderung des magnetoresistiven Verhaltens [42, 63].

1.1.3 Multiferroische Materialien

Multiferroische Materialien sind Materialien, die mehrere ferroische Eigenschaften in derselben Phase aufweisen [9, 64].

Diese bieten zum einen in der Erforschung der physikalischen Grundlagen der Multiferroizität vielfältige Möglichkeiten, zum anderen sind sie interessant in Hinblick auf praktische Anwendungen [2]. Die Kopplung mehrerer ferroischer Eigenschaften ergibt einen weiteren Freiheitsgrad bei der Entwicklung von Bauelementen, Sensoren und Aktoren [12, 65].

Im Folgenden wird zunächst auf die verschiedenen (multi-)ferroischen Phasen und deren Beeinflussung eingegangen. Anschließend werden die wichtigen Aspekte der magneto-elektrischen multiferroischen Materialien erläutert. Zum Abschluss wird auf die Realisierung von multiferroischen Materialien eingegangen. Insbesondere wird der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ansatz der Erzeugung eines magneto-elektrischen multiferroischen Materials über das Wachstum von künstlichen Supergittern erläutert.

1.1.3.1 (Multi-)Ferroische Phasen

Mögliche ferroische Phasen sind der Ferromagnetismus, die Ferroelastizität und die Ferroelektrizität [9]. Diese Zustände sind gekennzeichnet durch ein spontanes Auftreten einer Magnetisierung M , einer Dehnung bzw. Deformation ϵ und einer elektrischen Polarisierung P . In einem einfachen ferroischen Material wird die Magnetisierung über das magnetische Feld H , die Dehnung durch die mechanische Spannung σ und die elektrische Polarisierung durch das elektrische Feld E kontrolliert.

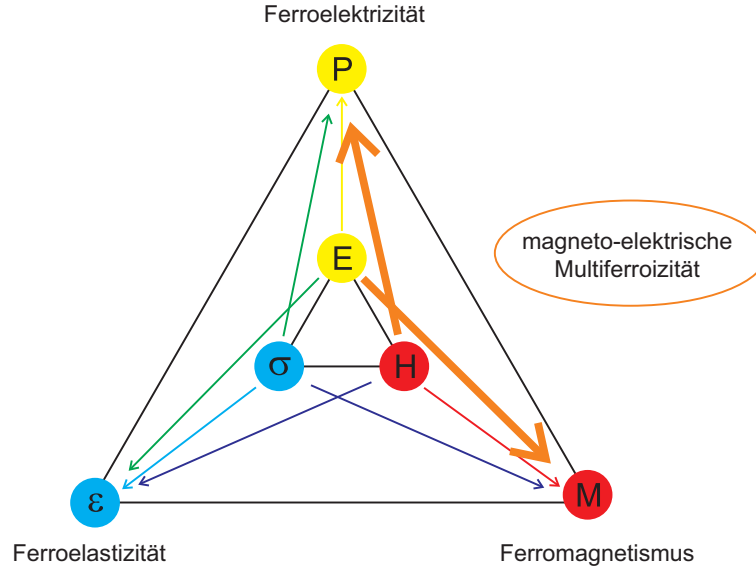


Abbildung 1.9: (Multi-)Ferroische Phasen und deren Beeinflussung

Multiferroische Materialien haben in derselben Phase mehrere dieser ferroischen Eigenschaften. Dadurch ergeben sich Möglichkeiten in der Beeinflussung der ferroischen Eigenschaften. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1.9 dargestellt (vgl. [9]). Beispielsweise kann in einem ferroelektrischen Material, das gleichzeitig ferroelastisch ist, eine Änderung der elektrischen Polarisierung P durch das Anlegen einer mechanischen Spannung σ herbeigeführt werden. Gleichzeitig ist es möglich, durch Anlegen eines elektrischen Feldes E den Kristall

mechanisch zu deformieren. Dies wird zum einen als Sensorprinzip genutzt, indem Schallwellen in elektrische Signale umgewandelt werden, zum anderen als Aktoren zur Erzeugung von Schallwellen über ein elektrisches Signal [9].

1.1.3.2 Magneto-elektrische multiferroische Materialien

Besonders interessant ist die Kopplung des Ferromagnetismus und der Ferroelektrizität. In solch einem Material ist es möglich, die elektrische Polarisierung zusätzlich über das magnetische Feld und die Magnetisierung zusätzlich über das elektrische Feld zu beeinflussen.

Durch den magneto-elektrischen Effekt ist es möglich, in diesen multiferroischen Materialien die magnetische Domänenstruktur über das Anlegen eines elektrischen Feldes und die elektrische Polarisierung durch Anlegen eines magnetischen Feldes zu verändern [11]. Dies hat für die weitere Verkleinerung von Bauelementen Vorteile. Durch die Verwendung von multifunktionalen Materialien ist es möglich, dass ein Bauelement mehrere unterschiedliche Aufgaben übernimmt. Außerdem ergeben sich aus der Kopplung der Eigenschaften neue Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. eine Speicherung von Daten über magnetische Domänen, die über ein elektrisches Feld geschrieben und/oder ausgelesen werden können [9].

Im Anhang C.1 werden Ferromagnetismus (vgl. z. B. [65, 66]) und Ferroelektrizität (vgl. z. B. [65, 67]) kurz beschrieben. Für eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Aspekte des magneto-elektrischen Effektes sei an dieser Stelle auf [68–70] verwiesen.

1.1.3.3 Realisierung von magneto-elektrischen multiferroischen Materialien

Die Realisierung von magneto-elektrischen multiferroischen Materialien mit starker Kopplung der Eigenschaften in derselben Phase ist schwierig [65].

Die Ursachen für Ferroelektrizität und Ferromagnetismus sind unterschiedlich. Ferroelektrizität entsteht durch die Verschiebung von positiv und negativ geladenen Ionen im Festkörper gegeneinander und einer daraus induzierten Oberflächenladung. Ferromagnetismus ist bedingt durch Anordnung von Elektronenspins auf nicht vollständig gefüllten d-Orbitalen. Bei vollständiger Besetzung der d-Orbitale ergibt sich ein Gesamtelektronenspin von Null. Dieser liefert somit keinen Beitrag zur Magnetisierung [71]. Die Elektronen der d-Orbitale wirken aber der Verzerrung, die zur Ferroelektrizität führt, entgegen. In den ferroelektrischen Übergangsmetalloxiden findet eine periodische Verschiebung der positiv geladenen Metallionen und der negativ geladenen Sauerstoffanionen im Kristallgitter statt. Dabei gehen die Kationen eine Art kovalente Bindung mit den Sauerstoffionen in ihrer direkten Umgebung ein. Die Bindung ist gekennzeichnet durch eine virtuelle Hüpfbewegung der Elektronen zwischen gefüllten Sauerstofforbitalen und den leeren d-Orbitalen der Übergangsmetalle [71]. Prinzipiell sind daher für den Ferromagnetismus teilweise gefüllte d-Orbitale und für die Ferroelektrizität nicht besetzte d-Orbitale notwendig [65]. Die beiden ferroischen Phasen schließen sich gegenseitig aus, wenn man von den gewöhnlichen Entstehungsmechanismen ausgeht. Daher muss für die Realisierung von magneto-elektrischen multiferroischen Materialien nach anderen Möglichkeiten gesucht werden [9].

Zur Erzeugung von magneto-elektrischen multiferroischen Materialien finden sich in der Literatur zwei grundlegend verschiedene Ansätze. Zum einen wird versucht, Materialien zu finden, die in einer Phase sowohl ferromagnetisch als auch ferroelektrisch sind. Dabei kann

nach Materialien gesucht werden, bei denen andere als oben beschriebene Mechanismen für die Entstehung des Ferromagnetismus und der Ferroelektrizität (vgl. z. B. [72]) verantwortlich sind, die sich nicht gegenseitig ausschließen [9]. Zum anderen wird versucht, über eine Kombination von mehreren einphasigen ferroischen Materialien ein künstliches Material zu erzeugen, welches multiferroische Eigenschaften aufweist.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die einphasigen multiferroischen Materialien beschrieben. Anschließend werden die mehrphasigen multiferroischen Systeme erläutert. Dabei wird insbesondere auf die magneto-elektrischen multiferroischen Materialien, die aus Heterostrukturen (Supergittern) zweier einphasiger ferroischer Materialien bestehen, eingegangen.

Einphasige multiferroische Materialien

Betrachtet man Ferromagnetismus und Ferroelektrizität in Festkörpern, fällt auf, dass die mikroskopische Ursache für eine starke magnetische Ordnung meistens auf der Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten magnetischen Momenten beruht. Dahingegen existieren verschiedene Ordnungsmechanismen für das Auftreten von Ferroelektrizität, die bis heute nicht komplett verstanden sind [70].

Der Ansatz zur Herstellung von einphasigen multiferroischen Materialien besteht meist in der Suche nach neuartigen ferroelektrischen Mechanismen in magnetischen Materialien. Prinzipiell ist es möglich, einphasige magneto-elektrische multiferroische Materialien als polykristalline Pulver, als Einkristalle und als Dünnschichten herzustellen. Für einen Überblick vergleiche z. B. [12, 65, 70, 71].

Bei Dünnschichten spielen insbesondere zwei multiferroische Materialien eine Rolle. Das sind die auf Bismut basierenden Perowskite wie BiFeO_3 und die hexagonalen Manganate, wie YMnO_3 [73] und HoMnO_3 [12].

In den auf Bismut basierenden magnetischen Perowskiten wird die Multiferroizität über eine Aufteilung der ferroischen Eigenschaften auf die Kationen der Verbindung erreicht [12]. Die kleineren Eisenkationen sind im Zentrum eines Oktaeders aus Sauerstoffanionen angeordnet und tragen den Antiferromagnetismus. Durch die Verschiebung der großen Bismutkationen gegenüber dem FeO_6 -Oktaedern entsteht die Ferroelektrizität. Für eine detaillierte Abhandlung über die Kontrolle der magnetischen Eigenschaften des BiFeO_3 siehe [74].

In dem hexagonalen HoMnO_3 existiert ein Mechanismus zur Entstehung der Ferroelektrizität, der mit dem gleichzeitigen Auftreten von Ferromagnetismus vereinbar ist. Im Prinzip ist die Ferroelektrizität in diesem Material geometrisch bedingt und entsteht als Nebenprodukt, welches durch die Anordnung der Atome als dichteste Packung zustande kommt [70]. In HoMnO_3 sind die Mn^{3+} -Ionen bipyramidal von O^{2-} -Ionen umgeben. Die Ferroelektrizität rührt daher, dass die Anordnung der Sauerstoffanionen verkippt und gegenüber den Ho^{3+} -Ionen verschoben ist. Die magnetischen Momente der Ho^{3+} -Ionen bzw. der Mn^{3+} -Ionen zeigen dabei ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Ordnung [9].

Darüber hinaus existieren weitere Ansätze zur Erzeugung von einphasigen multiferroischen Materialien. Zu nennen ist z. B. die Möglichkeit, Ferroelektrizität über eine nicht zentrumsymmetrische Ladungsordnung an elektrisch nicht-leitenden magnetischen Materialien zu erzeugen [12]. Ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Erzeugung von magneto-elektrischen multiferroischen Materialien besteht in frustrierten magnetischen Systemen [71]. Dabei wird die Ferroelektrizität durch eine komplexe magnetische Ordnung hervorgerufen. Typische Materialien sind z. B. TbMnO_3 , GdMnO_3 , RMn_2O_5 (R entspricht einer Seltenen Erde) (vgl.

z. B. [75]) und $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [70]. Hier wird der Ferromagnetismus durch einen symmetrieverringenden magnetischen Grundzustand ohne Inversionssymmetrie hervorgerufen [12]. Die Kopplung zwischen der Magnetisierung und der Polarisierung ist nicht linear. Sie beruht auf einer Wechselwirkung zwischen Freiheitsgraden der Ladungen, der Spins, der Orbitale und des Gitters. Das Auftreten der Ferroelektrizität korreliert mit dem Entstehen einer komplexen ferromagnetischen Spinordnung, die räumlich variiert, und zwar unabhängig von der Periode des Kristallgitters. Eine mögliche Ordnung ist die Spiralordnung in TbMnO_3 [71]. Die entstehende elektrische Polarisierung ist relativ schwach, aber da die magnetische Ordnung die Ursache für die Ferroelektrizität ist, hat eine Änderung des äußeren Magnetfeldes einen starken Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften des multiferroischen Materials [71].

Insgesamt sind einphasige multiferroische Materialien für die praktische Anwendung noch nicht interessant, da bisher keine Materialien existieren, die gleichzeitig bei Raumtemperatur starken Ferromagnetismus und starke Ferroelektrizität zeigen [12].

Zusammengesetzte mehrphasige multiferroische Materialien

Eine für die Anwendung interessantere Möglichkeit besteht in mehrphasigen multiferroischen Systemen. Dabei wird die Multiferroizität durch die künstliche Kombination mehrerer Materialien erzeugt (vgl. z. B. [76]). Zur Erzeugung zusammengesetzter multiferroischer Materialien gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Man kombiniert zwei einphasige ferroische Materialien miteinander zu einem multiferroischen Material oder die Multiferroizität entsteht erst durch die Kombination einzelner nicht ferroischer Bestandteile. Die ferroischen Eigenschaften werden im ersten Fall von den einzelnen Materialien zur Verfügung gestellt.

Künstliche mehrphasige multiferroische Systeme können prinzipiell aus polykristallinen Materialien, Einkristallen, aus epitaktisch gewachsenen Dünnschichten und Heterostrukturen erzeugt werden. Bei polykristallinen Materialien erfolgt die Herstellung z. B. durch das Sintern verschiedener einphasiger ferroischer Materialien. Eine weitere Möglichkeit ist das Eindotieren von magnetischen Ionen in ferroelektrische Einkristalle oder epitaktisch gewachsene Dünnschichten.

Einen weiteren Ansatz zur Herstellung eines multiferroischen Materials bieten epitaktisch gewachsene vertikale und horizontale Heterostrukturen. Vertikale Heterostrukturen entstehen z. B., indem Nanosäulen der einen ferroischen Phase epitaktisch aufgewachsen und in eine Matrix des anderen ferroischen Materials eingebettet werden [12, 29].

Horizontale Heterostrukturen bestehen aus einer Anordnung von epitaktisch gewachsenen Dünnschichten aus verschiedenen Materialien in einer Multilagenstruktur, dem Supergitter. Dabei gibt es die Möglichkeit der Kombination von zwei einphasigen ferroischen Materialien in Form eines Supergitters aus zwei alternierenden Lagen, bestehend aus einem ferromagnetischen und einem ferroelektrischen Material. Die andere Möglichkeit besteht in dem Wachstum von Supergittern aus mehr als zwei alternierenden Lagen. Dabei werden die Materialien so ausgewählt, dass durch deren Kombination im Supergitter die Ferroelektrizität und der Ferromagnetismus induziert werden [12, 30, 77].

1.1.3.4 Magneto-elektrische multiferroische Supergitter

Eine Möglichkeit der Erzeugung eines multiferroischen Materials ist eine Multilagenstruktur. Dabei wird die magneto-elektrische Multiferroizität über die Kombination eines ferromagnetischen mit einem ferroelektrischen Material in Form eines Supergitters erzeugt [78]. Im Rahmen

dieser Arbeit wird der Ansatz des Wachstums von Supergittern, bestehend aus zwei alternierenden einphasigen ferroischen Lagen, verfolgt. Dabei werden jeweils mehrere Lagen beider Materialien im Wechsel aufgewachsen.

Die physikalischen Eigenschaften der aus zwei alternierenden Lagen bestehenden Supergitter sind u. a. abhängig von den Materialien, der Morphologie und der Dicke der Lagen sowie der Qualität der Grenzflächen. Die Qualität der Grenzflächen der Lagen untereinander bzw. zum Substrat wirkt sich insbesondere auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Supergitters aus. Dem Wachstumsprozess kommt daher eine hohe Bedeutung bei der Erzeugung von künstlichen Materialien zu. Nur über eine präzise Kontrolle der Dicke, der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Struktur der Materialien wird es möglich sein, trotz der bei der Heteroepitaxie vorhandenen Gitterfehlانpassung qualitativ hochwertige Multilagen herzustellen [11, 29, 30, 79, 80].

Als ferromagnetisches Material wird das Manganat $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ eingesetzt und als ferroelektrisches Material wird BaTiO_3 verwendet [11]. In der Umgebung der *Curie*-Temperatur liegt BaTiO_3 in der gleichen Kristallstruktur vor, der Perowskitstruktur, wie das ferromagnetische Lanthankalziummanganat. Die Gitterkonstanten beider Materialien liegen in derselben Größenordnung. Daher eignet sich BaTiO_3 in Kombination mit ferromagnetischen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ für das epitaktische Wachstum von magneto-elektrischen Supergittern.

Im Nachfolgenden werden die magneto-elektrischen Besonderheiten der horizontalen Heterostrukturen aus zwei einphasigen ferroischen Materialien erläutert. Es werden die magneto-elektrische Kopplung und die Materialeigenschaften der einzelnen ferroischen Bestandteile beschrieben.

Magneto-elektrische Kopplung

Der magneto-elektrische Effekt wird meist indirekt in Form einer Kopplung über die elastischen Komponenten hervorgerufen. Dafür sind große Grenzflächen zwischen den ferroelektrischen Anteilen und ferromagnetischen Anteilen erforderlich. Beispielsweise kann über ein elektrisches Feld der ferroelektrische Bestandteil verspannt werden. Durch die große Grenzfläche überträgt sich die Verspannung dann auf den ferromagnetischen Bestandteil. Die Verspannung verursacht damit eine indirekt über das elektrische Feld bewirkte Veränderung der Magnetisierung [9].

Die Art der magneto-elektrischen Kopplung über die Verspannung der Lagen ist umstritten [30, 81]. Oft werden zum Nachweis der magneto-elektrischen Multiferroizität Messungen der Magneto-Kapazität durchgeführt. Dabei wird die Dielektrizitätskonstante ϵ in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Magnetfeld B bestimmt. An den Grenzflächen können Gebiete mit unterschiedlicher Ladungsträgerdichte und unterschiedlichem Widerstand entstehen, welche die Messung der Dielektrizitätskonstante beeinflussen. Der Effekt ist durch das *Maxwell-Wagner*-Modell beschreibbar. Für Details vergleiche [82]. Ändert sich jetzt in einer der Lagen (z. B. in einem magnetoresistiven Material) der Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld, so ergibt sich in Kombination mit dem *Maxwell-Wagner*-Effekt ein magnetokapazitiver Effekt unabhängig davon, ob eine echte multiferroische Kopplung besteht. Für die praktische Ausnutzung des Effektes ist es wichtig, dass eine Kopplung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften stattfindet. Die Art der Kopplung ist dabei nicht relevant [81].

Ferromagnetisches $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$

Für Dotierungen $0,2 \leq x \leq 0,5$ ist das Manganat $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ unterhalb der *Curie*-Temperatur ferromagnetisch. Die Verbindung $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ liegt mitten im ferromagnetischen Bereich in der Nähe der Umgebung der höchsten Übergangstemperatur vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand.

Für Details zum Material und zu dessen physikalische Eigenschaften sei an dieser Stelle auf Abschnitt 1.1.2 verwiesen.

Ferroelektrisches Bariumtitanat

Bariumtitanat ist ein ferroelektrischer Kristall. Unterhalb der *Curie*-Temperatur fallen die Ladungsschwerpunkte der positiv und negativ geladenen Ionen nicht mehr zusammen. In diesem Fall hat der Kristall auch bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes ein Dipolmoment. Die spontane Polarisierung hat bei Raumtemperatur einen Wert von $P_s = 26,0 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ [33, 83]. Die *Curie*-Temperatur liegt bei $T_C \approx 120^\circ\text{C}$ [84].

Die Kristallbindung des BaTiO_3 hat ionischen Charakter. Die Verbindung zwischen Barium und Sauerstoff ist zu 82 % ionisch und die Verbindung zwischen Titan und Sauerstoff zu 63 % [84]. Die Summenformel der Verbindung aus den einzelnen Ionen lautet:



Das Material BaTiO_3 (BTO) liegt in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Kristallstrukturen vor. Im Bereich des Übergangs vom paraelektrischen zum ferroelektrischen Verhalten, d. h. beim Übergang vom unpolarisierten in den polarisierten Zustand, ist das Material in der Perowskitstruktur kristallisiert. Oberhalb der *Curie*-Temperatur, in der paraelektrischen Phase, liegt BaTiO_3 in der kubischen Perowskitstruktur vor (vgl. Abb. 1.10).

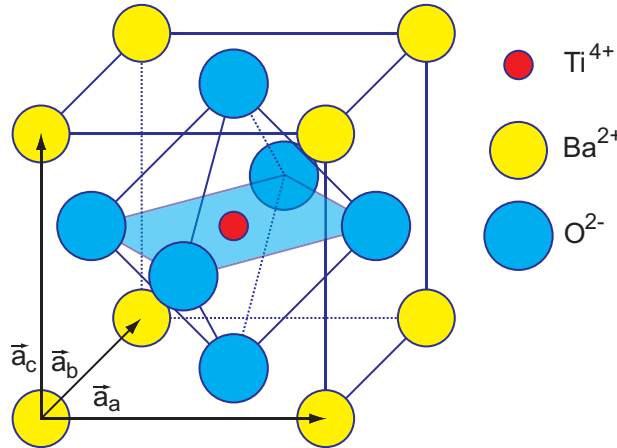


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung der Einheitszelle der Perowskitstruktur des BaTiO_3 . Das Titanion befindet sich im Zentrum der Einheitszelle. Die Sauerstoffionen sind flächenzentriert auf den Außenflächen der Einheitszelle und die Bariumionen an den Eckpunkten der Struktur positioniert.

Das Titanion befindet sich im Zentrum der Einheitszelle und die Bariumionen sind an den Eckpunkten der Struktur positioniert. Die negativ geladenen Sauerstoffionen sind flächenzentriert auf den Außenflächen der Einheitszelle angeordnet. Die Titanionen sind oktaedrisch von den Sauerstoffanionen umgeben. Die Gitterkonstante ist temperaturabhängig und beträgt

bei Raumtemperatur ca. 0,4 nm. Das Titanion ist mit einem Radius von $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,065$ nm am kleinsten. Die Barium- und Sauerstoffionen sind mit Werten von $r_{\text{Ba}^{2+}} = 0,135$ nm bzw. $r_{\text{O}^{2-}} = 0,139$ nm größer. Damit ergibt sich nach Gleichung 1.1 ein Toleranzfaktor von $\alpha = 0,95$ für die kubische Perowskitstruktur des BaTiO_3 [84].

Beim Durchlauf von T_C in Richtung tiefer Temperaturen findet beim Übergang zur ferroelektrischen Phase eine tetragonale Verzerrung der perowskitischen Kristallstruktur statt. Die geringe Größe der Titanionen begünstigt die gute Polarisierbarkeit des Materials [85]. Die \vec{a}_a - und \vec{a}_b -Achsen werden verkürzt und die \vec{a}_c -Achsen verlängert. Dies führt zu einer Veränderung der Anordnung der Ionen. Die Positionen der Ba^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen sind gegenüber den Sauerstoffanionen verändert. Dabei bleiben die Ba^{2+} -Ionen auf den Eckpunkten des Würfels, die Ti^{4+} -Ionen bewegen sich in Richtung der positiven \vec{a}_c -Achse nach oben und die Sauerstoffanionen entgegengesetzt zur \vec{a}_c -Achse nach unten. Dadurch fallen die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativ geladenen Ionen nicht mehr zusammen und es entsteht ein spontanes Dipolmoment. Die Kristallstruktur weist eine Polarisierung in Richtung der \vec{a}_c -Achse auf.

In der ferroelektrischen Phase existieren für tiefe Temperaturen zwei weitere strukturelle Übergänge. Dabei verändert sich auch die Polarisierung des Kristalls. Bei 5°C findet ein Übergang in eine orthorhombische Struktur, gekennzeichnet durch die Raumgruppe $\text{Amm}2$, und bei -90°C in eine rhomboedrische Struktur mit der Raumgruppe $\text{R}3\text{m}$ statt. In der paraelektrischen Phase erfolgt bei einer Temperatur von 1460°C der Übergang in die hexagonale Struktur, beschrieben durch die Raumgruppe $\text{P}63/\text{mmc}$. Für Details vergleiche [84].

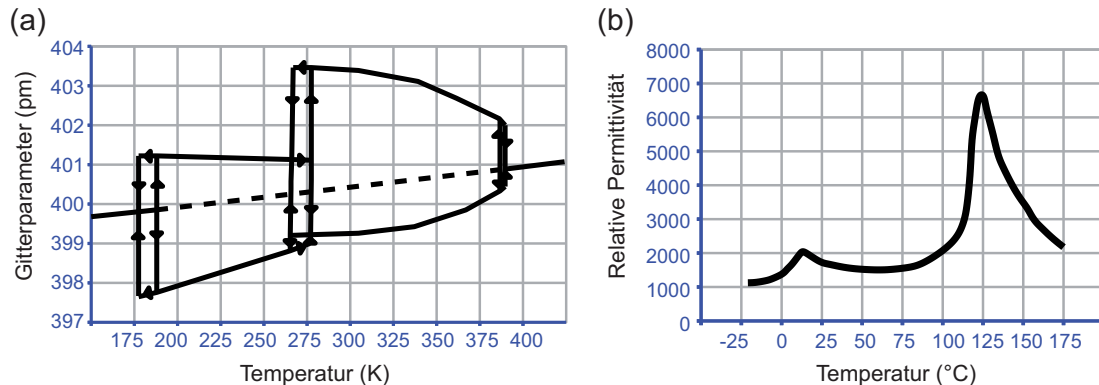


Abbildung 1.11: (a) Parameter des Kristallgitters, (b) Verlauf der relativen Permittivität ϵ_r in Abhängigkeit von der Temperatur des BaTiO_3 (angelehnt an [67, 84])

In Abbildung 1.11 ist in Teil (a) der Verlauf der Gitterkonstanten für die verschiedenen Kristallgitter in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die rot gepunktete Linie entspricht der Gitterkonstanten, die eine kubische Struktur mit identischem Volumen der Einheitszelle hat. Teil (b) der Abbildung zeigt den Verlauf der relativen Permittivität ϵ_r in Abhängigkeit von der Temperatur. Unterhalb der Curie-Temperatur werden die Maximalwerte von $\epsilon_r \approx 7000 - 8000$ erreicht [67]. Bei Dünnschichten können die Eigenschaften durch Verspannungen, hervorgerufen durch die begrenzte Schichtdicke, oder durch Kristallfehler abweichen.

In Tabelle 1.3 sind nachfolgend einige wichtige ausgewählte Eigenschaften wie Curie-Temperatur und Kristallstruktur im Überblick dargestellt.

Eigenschaften von BaTiO ₃		
physikalisch	Schmelzpunkt	Dichte
	$T_S = 1620\text{ °C}$	$\rho = 5,85 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
ferroelektrisch	Curie-Temperatur	spontane Polarisierung bei 296 K
	$T_C = 120\text{ °C}$	$P_s = 26,0 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$
Kristallstruktur	$5\text{ °C} \leq T \leq 120\text{ °C}$	$120\text{ °C} \leq T \leq 1460\text{ °C}$
Raumgruppe	P4mm	Pm3m

Tabelle 1.3: Ausgewählte Materialeigenschaften von Bariumtitanat [33, 83, 84, 86]

1.2 Wachstum von dünnen Schichten

Unter dünnen Schichten versteht man Schichten aus Materialien mit einer Dicke von typischerweise bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$. Materialien, deren physikalische Abmessungen eingeschränkt sind, weisen eine Vielzahl anderer Eigenschaften auf als das kompakte Material (vgl. z. B. [3–5, 7]).

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Wachstum dünner Schichten und Multilagen mit Dicken von wenigen Nanometern bis hin zu einem Mikrometer. Die Verbesserung der Wachstumstechniken zur Herstellung von qualitativ hochwertigen dünnen Schichten und Supergittern, die eine Kontrolle der Materialzusammensetzung, der Anordnung der Atome und der Grenzflächen ermöglichen, eröffnen vielfältige Optionen für das Design von neuen funktionalen Materialien mit z. B. multiferroischen Eigenschaften. Dabei ist für die Erzeugung von zusammengesetzten Materialien wie Supergittern der Modus des zweidimensionalen Lagenwachstums entscheidend [12].

Beim Kristallwachstum unterscheidet man epitaktisches und nicht-epitaktisches Wachstum. Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem epitaktischen Wachstum, welches im Folgenden näher beschrieben wird. Das Wort *Epitaxie* ist griechischen Ursprungs und setzt sich zusammen aus der Vorsilbe „epi“ = *darauf* sowie dem Substantiv „taxis“ = *das Ordnen* und bedeutet „Kristallabscheidung einer Kristallart auf einem gleichartigen anderen Kristall“ [87]. Man unterscheidet weiter zwischen Homo- und Heteroepitaxie, je nachdem, ob Substrat und aufwachsende Schicht aus dem gleichen oder unterschiedlichem Material bestehen.

Im Folgenden werden zunächst die grundlegenden epitaktischen Wachstumsarten erläutert. Anschließend wird die in dieser Arbeit zur Herstellung der Schichten verwendete Methode der gepulsten Laserdeposition beschrieben. Dabei wird auf die Besonderheiten in Bezug auf die Wachstumsarten sowie die Auswirkung der Depositionsparameter auf das Wachstum und die Qualität der gewachsenen Schichten eingegangen.

1.2.1 Wachstumsarten

In den folgenden beiden Abschnitten werden die grundlegenden Wachstumsarten bei der Epitaxie beschrieben. Die Beschreibung gilt für ein thermodynamisch stabiles System in der Nähe des Gleichgewichtszustands.

Bei der Deposition durch *physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD-Verfahren)* erfolgt Wachstum durch einen Phasenübergang aus einer übersättigten Gasphase in den festen Aggregatzustand. Die Keimbildung wird dabei durch lokale Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht hervorgerufen. Kristallines Wachstum findet ab einer kritischen Anzahl von Keimen auf der Substratoberfläche statt. Ab dieser kritischen Dichte vergrößern sich die vorhandenen Keime durch Anlagerung von Material. Die Schicht beginnt aufzuwachsen [88].

1.2.1.1 Prozesse beim Wachstum

Beim Kristallwachstum spielen verschiedene Vorgänge bis hinunter zur atomaren Ebene eine Rolle. Ein schematischer Überblick über die Prozesse ist in Abbildung 1.12 gegeben.

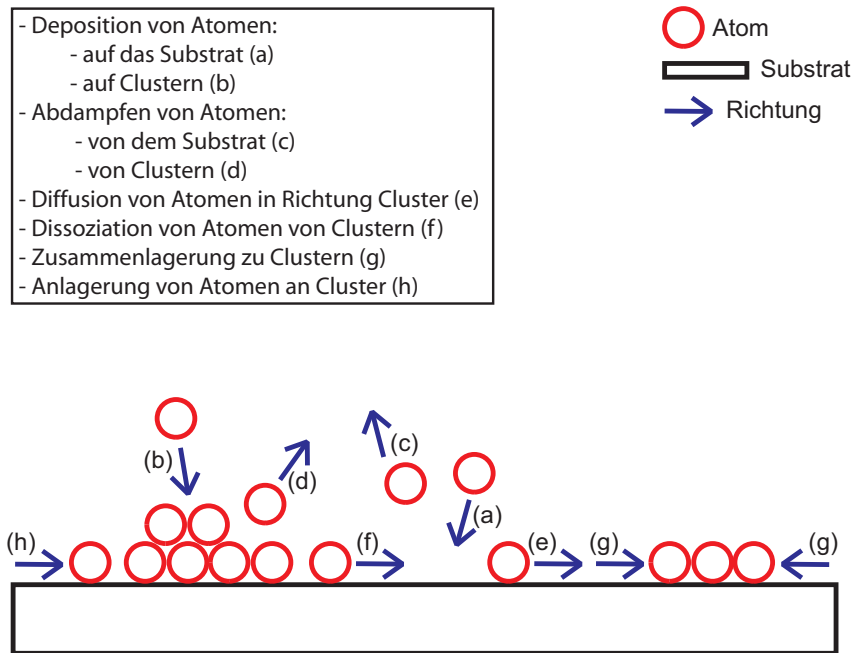


Abbildung 1.12: Überblick über die verschiedenen Vorgänge auf der Oberfläche während des Wachstumsprozesses

Die Prozesse lassen sich grob in die Ankunft der Atome auf der Oberfläche, die Vorgänge auf der Oberfläche sowie das Abdampfen der Atome von der Oberfläche einteilen. Kondensieren die Atome aus der Gasphase auf der Oberfläche des Substrats, können diese zum einen auf die Substratoberfläche treffen, zum anderen besteht die Möglichkeit, dass sie auf bereits zu einem Cluster geordnete, schon abgeschiedene Atome treffen. Sowohl für die Atome, die sich im Cluster befinden, als auch für diejenigen, die einzeln auf der Substratoberfläche sind, besteht die Möglichkeit des Abdampfens. Die Vorgänge, die auf der Oberfläche stattfinden, sind die Diffusion von einzelnen Atomen in Richtung Cluster, die Anlagerung von Atomen zu Clustern sowie das Loslösen von Atomen aus Clustern [89].

Jeder dieser Prozesse kann zu einer unterschiedlichen Änderung der freien Enthalpie ΔG eines Clusters auf der Oberfläche führen. Ob Wachstum oder Zerfall überwiegt, ergibt sich aus der Energiebilanz zwischen der freien Enthalpie des Clusters und einer Anordnung aus unabhängigen einzelnen Atomen. Diese Änderung der freien Enthalpie wird durch folgende Gleichung beschrieben [89]:

$$\Delta G = a_1 r_c^2 \gamma_{\text{schicht}} + a_2 r_c^2 \gamma_{\text{grenzfläche}} - a_2 r_c^2 \gamma_{\text{substrat}} + a_3 r_c^3 \Delta G_v \quad (1.5)$$

Dabei repräsentiert γ_x die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien und r den Radius der Cluster. Über die Konstanten a_n findet die Form der Keime Berücksichtigung. Der Term ΔG_v berücksichtigt die Änderung der Energie bedingt durch die Kondensation des Clusters und ist gegeben durch:

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(\Delta \mu) \quad (1.6)$$

Die Größen k_B und T entsprechen der *Boltzmann*-Konstanten bzw. der Temperatur. Außerdem steht Ω für das Volumen der Schichtatome. Die Größe μ gibt die Übersättigung der Gasphase an.

Der Cluster ist nur stabil, wenn die Ableitung der Änderung der freien Enthalpie (ΔG) negativ ist. In diesem Fall wächst die Clustergröße durchschnittlich an. Ist die Ableitung der Änderung von ΔG positiv, findet in der Regel eine Auflösung des Clusters statt. Eine Vergrößerung der Übersättigung führt zu einer Erhöhung der Negativität der freien Enthalpie (ΔG) und damit zu einer Vergrößerung der Clusterdichte auf der Oberfläche. Eine Erhöhung der Übersättigung der Atome aus der Gasphase an der Oberfläche wird durch eine Erhöhung der Depositionsrate sowie eine Reduktion der Substrattemperatur erreicht [89]. Eine Verringerung der Substrattemperatur führt gleichzeitig zu einer verringerten Beweglichkeit der Einheiten auf der Oberfläche.

1.2.1.2 Heteroepitaxie

Bei der Heteroepitaxie wird die Schicht auf ein Substrat aufgewachsen, das aus einem anderem Material besteht. Für epitaktisches Wachstums sind ähnliche Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten des Substrat- und des Schichtmaterials erforderlich. Die Art des Wachstums wird durch die an der Ober- bzw. Grenzfläche vorherrschenden Energien bestimmt. Dabei unterscheidet man drei klassische Wachstumsmodi (vgl. Abb. 1.13): das inselartige *Volmer-Weber*-Wachstum, das lagenartige *Frank-van-der-Merwe*-Wachstum sowie eine Kombination aus lagen- und inselartigem Wachstum, das *Stranski-Krastanov*-Wachstum.

Geht man von halbkugelförmigen Clustern aus, erhält man aus der Beziehung zwischen der Oberflächenenergie des Substrats bzw. der Schicht und der Energie der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht nachfolgende Bedingung für das Auftreten von lagenartigem Wachstum (vgl. [89]).

$$\gamma_{\text{schicht}} + \gamma_{\text{grenzfläche}} \leq \gamma_{\text{substrat}} \quad (1.7)$$

Ist die Bedingung 1.7 nicht erfüllt, wächst die Schicht in dreidimensionalen Inseln auf.

Beim inselartigen *Vollmer-Weber-Wachstum* ist der Anteil der freien Enthalpie ΔG (vgl. Gleichung 1.5), der durch die Oberflächen- und Grenzflächenenergien bestimmt wird, positiv. Ist die Änderung der Energie ΔG_v (vgl. Gleichung 1.6) negativ, ergibt sich eine kritische

Heteroepitaxie

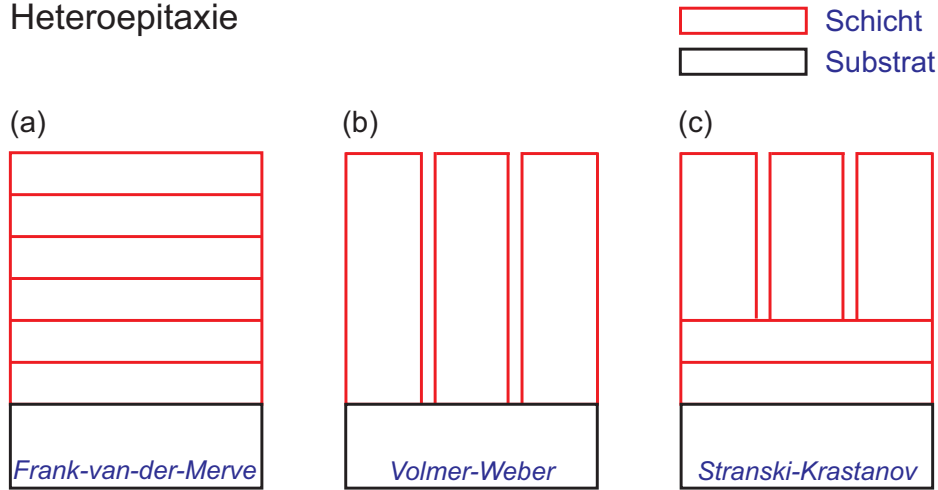


Abbildung 1.13: Wachstumsarten bei der Heteroepitaxie: (a) *Frank-van-der-Merve* (Lagenwachstum) (b) *Volmer-Weber* (Inselwachstum) (c) *Stranski-Krastanov* (Mischform aus Lagen- und Inselwachstum)

Größe der Cluster, ab der diese stabil sind [89]. Für diese kritische Clustergröße weist ΔG ein Maximum auf. Dadurch existiert eine Barriere für die Keimbildung ΔG^* , die sich durch folgende Gleichung beschreiben lässt [89]:

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{(a_1 \gamma_{\text{schicht}} + a_2 \gamma_{\text{grenzfläche}} - a_2 \gamma_{\text{substrat}})^3}{(a_3 \Delta G_v)^2} \quad (1.8)$$

Eine Verringerung der Barriere für die Keimbildung und damit eine Erhöhung der Wachstumsrate kann entweder durch eine Verringerung der Differenz aus der Summe aus Oberflächenenergie der Schicht und der Grenzflächenenergie mit der Oberflächenenergie des Substrats oder durch eine Vergrößerung des Negativität von ΔG_v bzw. eine Erhöhung der Übersättigung μ der Gasphase erreicht werden.

Beim lagenartigen *Frank-van-der-Merwe*-Wachstum ist es energetisch günstiger (vgl. Gleichung 1.7), wenn zunächst eine Lage komplettiert wird, bevor die darüberliegende Lage begonnen wird. Die Cluster wachsen in der Ebene, d. h. zweidimensional auf. Die Höhe der Inseln ist beschränkt auf die Höhe einer Monolage. Beim *Frank-van-der-Merwe*-Wachstum sind sowohl die Summe aus den Oberflächen- und den Grenzflächentermen als auch ΔG_v (vgl. Gleichung 1.5) negativ, sodass unter idealen Bedingungen keine Energiebarriere für die Anlagerung in der Ebene existiert. Eine hohe Keimdichte an der Oberfläche begünstigt das zweidimensionale Wachstum der Cluster und damit das lagenartige Wachstum.

Das *Stranski-Krastanov-Wachstum* ist eine Kombination aus lagenartigem und inselartigem Wachstum. Dabei wachsen die ersten Monolagen zweidimensional auf. Ab einer bestimmten Schichtdicke (typischerweise nach wenigen Monolagen) findet ein Wechsel der Art des Wachstums auf Inselwachstum statt. Hauptursache für die Änderung der Wachstumsart ist die Verspannung der Schicht. Diese wird dadurch, dass die ersten Lagen gitterangepasst auf das Substrat aufwachsen, weiter erhöht. Durch das Wechselspiel zwischen Verspannung und Oberflächenenergie wird ab einer bestimmten kritischen Schichtdicke das Inselwachstum energetisch günstiger als das Lagenwachstum [90]. Teilweise wird das lagenartige Wachstum in den ersten Lagen zusätzlich durch eine chemische Verbindung zwischen Substrat- und Schichtmaterial, welche die Verhältnisse der Oberflächenenergien verändert, begünstigt [89].

1.2.1.3 Homoepitaxie

Wird die Schicht auf eine einkristalline Oberfläche desselben Materials aufgebracht, spricht man von Homoepitaxie [90]. Im Gegensatz zur Heteroepitaxie existiert kein Unterschied zwischen den aufwachsenden Materialien. Daher gibt es zum einen keine Unterschiede zwischen den Gitterkonstanten sowie deren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und zum anderen sind die Oberflächenenergien des Substrats und des aufwachsenden Materials identisch und die Grenzflächenenergie ist nicht existent. In diesem Fall ist nach Gleichung 1.7 die Bedingung für zweidimensionales Wachstum erfüllt.

Die Art des zweidimensionalen Wachstumsmodus wird vom Verhalten der Einheiten an der Oberfläche, d. h. von kinetischen Effekten bestimmt [88]. Die wichtigste Größe ist die Diffusionskonstante, welche die freie Weglänge von Atomen auf einer idealen zweidimensionalen Oberfläche bestimmt. Die Diffusionskonstante D_s ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$D_s = \nu a^2 e^{\frac{E_A}{k_B T_s}} \quad (1.9)$$

Dabei bedeutet E_A die Aktivierungsenergie. Die Größen a und ν stehen für die charakteristische Weite bzw. Häufigkeit des Sprunges. Die freie Weglänge ergibt sich durch Multiplikation mit der mittleren Zeit τ , während der sich das Atom auf der Oberfläche aufhält, bevor es verdampft.

$$l_D = \sqrt{D_s \tau} \quad (1.10)$$

Weist die Oberfläche, auf der die Einheiten sich bewegen, Abweichungen von der idealen Zweidimensionalität auf, müssen weitere kinetische Parameter berücksichtigt werden. Bei einer Oberflächenstruktur mit Ebenen unterschiedlicher Höhe ist auch der Diffusionsprozess zwischen den Ebenen zu berücksichtigen, der durch die Diffusionskonstante D_j charakterisiert wird. Außerdem muss die Energie berücksichtigt werden, die beim Übergang auf die nächste Ebene zu überwinden ist. Darüber hinaus spielt die Wahrscheinlichkeit eine Rolle, mit der sich die Einheiten an vorhandene Kanten und Unebenheiten anlagern [88].

Homoepitaxie

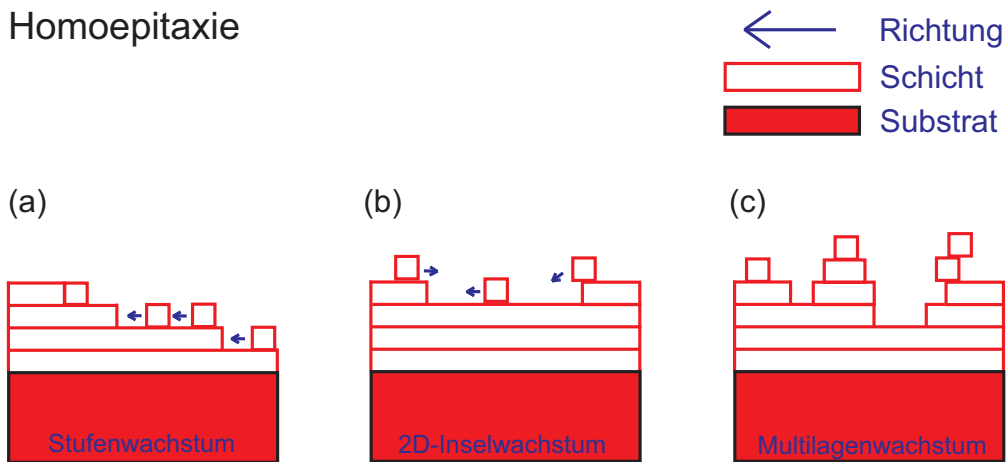


Abbildung 1.14: Wachstumsarten und Kinetik bei der Homoepitaxie: (a) Stufenwachstum, (b) zweidimensionales Inselwachstum, (c) Multilagenwachstum

In Abbildung 1.14 sind die bei der Homoepitaxie vorkommenden Wachstumsarten im Überblick dargestellt. Dabei handelt es sich um *Stufenwachstum*, *zweidimensionales Inselwachstum* und *Multilagenwachstum* (vgl. z. B. [90]).

Das Auftreten der Wachstumsmodi wird bestimmt durch das Verhältnis der Diffusionsprozesse in bzw. aus der Ebene und der Struktur der Substratoberfläche. Bei der Beschreibung der Wachstumsprozesse geht man von einer Oberfläche aus, die aus einer Anzahl von äquidistanten Terrassen mit ideal glatten Oberflächen und geraden Kanten besteht. Dadurch wird die bei realen Substraten vorhandene Neigung (hervorgerufen durch den Fehlschnittwinkel beim Sägen) berücksichtigt. Die Breite der einzelnen Terrassen wird als l_T bezeichnet. Im Fall einer ideal-glatten Substratoberfläche ohne Terrassenstruktur entspricht die Terrassenbreite der Breite des kompletten Substrats.

Die grundlegende Wachstumsart ist das *Stufenwachstum* (*step-flow*). Dieses tritt auf, falls die Diffusionslänge der Einheiten auf der Oberfläche deutlich größer ist als die Breite der Terrassen, d. h. es gilt:

$$l_D \gg l_T \quad (1.11)$$

Durch die hohe Beweglichkeit erreichen die Einheiten auf der Oberfläche die Kanten der Terrassen und lagern sich dort an. Keimbildung auf den Terrassen und Übergang zu anderen Terrassen findet nicht statt.

Die anderen beiden Wachstumsmodi, *zweidimensionales Inselwachstum* und *Multilagenwachstum*, treten dann auf, wenn Gleichung 1.11 nicht erfüllt ist. In diesem Fall reicht die Beweglichkeit der Einheiten nicht aus, um die Stufenkanten zu erreichen, und die Keimbildung findet auf der Oberfläche der Terrassen statt. Ab einer bestimmten kritischen Dichte beginnen die Keime zu wachsen und es entstehen zweidimensionale Inseln. Durch die wachsende Oberflächenbedeckung mit Inseln werden zusätzlich Einheiten auf den Inseln abgeschieden. Welche Wachstumsart auftritt, ist abhängig vom Diffusionsprozess zwischen den Ebenen. Ist die Diffusion der Einheiten von der Oberfläche der Inseln auf die tiefere Ebene begünstigt, findet zunächst eine zweidimensionale Vergrößerung der Inseln statt, bis die Lage vollständig geschlossen ist (Abb. 1.14 (b)). Keimbildung auf der neuen Ebenen findet erst statt, nachdem die untere Ebene komplettiert wurde. In diesem Fall spricht man von *zweidimensionalem Inselwachstum*³. Findet hingegen keine Diffusion von den Inseln in die untere Ebene statt, beginnt die Keimbildung auf den Inseln und die Schicht wächst in mehreren Lagen auf (Abb. 1.14 (c)). In diesem Fall spricht man vom Modus des *Multilagenwachstums*. Je nach Wahrscheinlichkeit der Diffusion zwischen den Ebenen existieren auch Mischformen der beiden Wachstumsarten. Dabei spielt auch die Ausdehnung der zweidimensionalen Inseln eine Rolle. Ist die Diffusionslänge der Einheiten geringer als die Ausdehnung der Oberfläche der Inseln, beginnt die Keimbildung auf den Inseln, bevor die unterste Lage komplett geschlossen ist [88].

Die Wachstumsarten der Homoepitaxie werden insbesondere durch die Wachstumstemperatur und die Strukturen an der Oberfläche der Substrate beeinflusst. Hohe Wachstumstemperaturen erhöhen die Beweglichkeit der Einheiten und vergrößern damit die Diffusionslängen. Bei hohen Temperaturen wird das Auftreten von *Stufenwachstum* begünstigt. Die Oberflächenstruktur des Substrats bestimmt die Anzahl und die Ausdehnung von Ebenen gleicher Höhe und beeinflusst darüber die Distanz, die zurückgelegt werden muss, bevor das

³Teilweise wird auch die Bezeichnung *zweidimensionales Lagenwachstum* verwendet.

auf der Oberfläche deponierte Material sich anheften kann. Zum einen kann daher über den Fehlschnittwinkel die Breite der Terrassen eingestellt werden und darüber Einfluss auf den Wachstumsmodus genommen werden. Zum anderen können Unebenheiten auf der Substratoberfläche zur Zusammenlagerung von Clustern führen und darüber Mischformen aus den Wachstumsarten begünstigen.

1.2.2 Die Methode der gepulsten Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition (PLD) ist eine Wachstumsmethode. Sie basiert auf der Ablation von Material mittels eines hochenergetischen Lasers. Der englische Name *pulsed laser deposition* wurde 1989 auf einer Konferenz in San Francisco festgelegt [91]. Die experimentelle Umsetzung des Konzepts ist im Vergleich zu anderen Wachstumstechniken einfach. Eine ausführliche Abhandlung über viele Aspekte der Wachstumsmethode der gepulsten Laserdeposition ist nachzulesen in [13].

Der Nachweis des Funktionierens des Konzepts zum Wachstum von dünnen Schichten mittels *gepulster Laserdeposition* wurde 1965 erbracht [91, 92]. Der Durchbruch der Technik gelang schließlich 1987 mit dem erfolgreichen Wachstum von hochtemperatursupraleitenden Schichten aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [93]. Anschließend wurde eine Vielzahl an verschiedenen Materialien in Form von dünnen Schichten mit dieser Methode aufgewachsen. Für Details über die chronologische Entwicklung der Technik der gepulsten Laserdeposition vergleiche [91]. Einige interessante neuere Anwendungen sind z. B. die Deposition von organischen Materialien wie Fibroin [94] oder Biomaterialien [95], das Wachstum von LaAlO_3 -Dünnschichten zur Herstellung von zweidimensionalen Elektronengasen und der Untersuchung des Anwendungspotentials [6, 96] sowie das Wachstum von Materialsystemen mit multiferroischen Eigenschaften in Form von Einzelschichten aus hexagonalem HoMnO_3 (vgl. z. B. [10]) bzw. Supergittern (vgl. z. B. [78]).

Die Vorteile dieser Depositionsmethode sind die Einfachheit und die Flexibilität. Außerdem ist die Variation der Prozessparameter über einen weiten Bereich möglich. Mit geeigneter Energiedichte und Laserwellenlänge sind nahezu alle Materialien aufwuchsbar. Mit dem während der Deposition vorherrschenden Sauerstoffhintergrunddruck ist es möglich, komplexe oxidische Materialien in sehr guter Qualität herzustellen [13]. Ein gravierender Nachteil der Methode jedoch ist es, dass es nur in Ausnahmefällen und mit großem technischem Aufwand möglich ist, großflächige Wafer zu beschichten.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die *grundlegende Funktionsweise* der PLD-Methode erläutert. Anschließend wird auf die *Besonderheiten beim Wachstumsprozess mit gepulster Laserdeposition* sowie auf die *wachstumsbeeinflussenden Parameter* eingegangen.

1.2.2.1 Grundlegende Funktionsweise

Die gepulste Laserdeposition (PLD) gehört zu den Wachstumsmethoden, die auf dem Prinzip der *physikalischen Abscheidung aus der Gasphase* – den PVD-(*physical vapour deposition*-)Techniken – basieren. Die Erzeugung der Gasphase erfolgt im Fall der PLD-Technik durch Ablation von Material mittels eines hochenergetischen Laserpulses.

In Abbildung 1.15 ist das grundlegende Prinzip der gepulsten Laserdeposition dargestellt. Target und Substrat sind in einer Vakuumkammer gegenüberliegend, in einem definierten Abstand zueinander angeordnet. In der Vakuumkammer herrscht ein definierter, veränderbarer

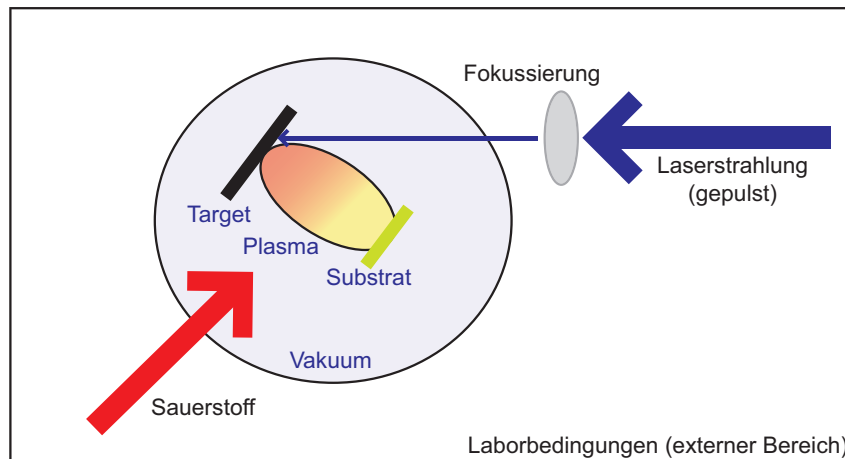


Abbildung 1.15: Prinzip und grundlegende Funktion der Wachstumsmethode der gepulsten Laserdeposition (PLD)

Sauerstoffdruck. Außerhalb der Vakuummkammer wird über einen hochenergetischen Laser ein Puls erzeugt, der mittels einer Optik auf die Oberfläche des Targets innerhalb der Vakuummkammer fokussiert ist.

Durch das Auftreffen des Laserpulses wird Material ablatiert. Aus dem ablatierten Material bildet sich zunächst vor dem Target eine Gasphase mit hoher Dichte. Die Gasphase absorbiert weitere Energie des Laserpulses. Dadurch steigen sowohl Druck als auch Temperatur der Gasphase weiter an. Durch den in der Vakuummkammer vorherrschenden Sauerstoffdruck expandiert die Gasphase in Richtung Substrat und es bildet sich eine Plasmakeule, die eine Mischung aus Ionen, Atomen und Molekülen des abgetragenen Materials enthält. Durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoffgas sind die Partikel der Plasmakeule, die das Substrat erreichen, thermalisiert. Die Partikel kondensieren auf der Oberfläche und die Dünnschicht beginnt aufzuwachsen [88].

1.2.2.2 Phasen des Depositionsprozesses

Der Prozess der gepulsten Laserdeposition ist in Phasen aufgeteilt (vgl. [88, 89, 97]):

1. Plasmaerzeugung
 - a) Wechselwirkungsprozess des Laserpulses mit dem Targetmaterial
 - b) Entstehung des Plasmas, Aufheizung und isothermische Expansion
2. Wachstum
 - a) adiabatische Expansion und Deposition
 - b) Wachstum durch Reorganisation

Die Prozesse der Plasmaentstehung 1a und 1b laufen während des Auftreffens des Laserpulses auf der Targetoberfläche ab. Diese sind abhängig von der Dauer des Laserpulses, die in Abhängigkeit des verwendeten Lasers im Nanosekundenbereich liegt. Die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem Targetmaterial findet zwischen dem Laserpuls und dem Target bzw. dem bereits vom Target verdampften Material statt.

Das Wachstum findet in den Phasen 2a und 2b statt. Diese werden zeitlich durch die Pause zwischen zwei Laserpulsen, d. h. die Wiederholrate des Lasers bestimmt. Dies ist variabel einstellbar (für den eingesetzten *Excimer*-Laser ≥ 100 ms). Durch adiabatische Expansion des Plasmas (Dauer ca. 1 ms) wird das Material auf der Substrat- bzw. Schichtoberfläche deponiert. Im Anschluss an die Deposition hat das Material Zeit, sich auf der Oberfläche zu reorganisieren.

Mit jedem ablatierten Laserpuls ändert sich die Bedeckung der Oberfläche $\Delta\theta(t)$. Diese ist durch folgende Gleichung gegeben [88]:

$$\Delta\theta_n(t) = \frac{\theta_{n-1}}{n} \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{zw}}\right) \right) + \frac{1 - \theta_{n-1}}{n} \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{auf}}\right) \right) \quad (1.12)$$

Dabei steht n für die Anzahl an Laserpulsen, die benötigt werden, um eine vollständige Monolage aufzuwachsen. Die Größe θ_{n-1} gibt die Oberflächenbedeckung vor Auftreffen des Materials, hervorgerufen durch einen Laserpuls, an. Die Konstanten für die Abklingzeit der Diffusionsprozesse auf und zwischen bereits vorhandenen Clustern wird durch τ_{auf} bzw. τ_{zw} beschrieben.

1.2.2.3 Besonderheiten des Prozesses der gepulsten Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition unterscheidet sich in einigen Punkten grundlegend von den übrigen Wachstumsmethoden, die auf einem ähnlichen Prinzip, der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase, basieren. Diese Unterschiede haben Auswirkungen auf die Art des Schichtwachstums. Die klassischen Wachstumsmethoden gelten für Bedingungen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht. Beim Wachstum an realen Systemen treten Abweichungen vom Gleichgewichtszustand auf. In den folgenden Abschnitten werden die Besonderheiten der Wachstumsmethode und deren Auswirkungen auf den Wachstumsprozess erläutert.

Eine Besonderheit der gepulsten Laserdeposition ist die räumliche Trennung der Energiequelle für die Verdampfung, dem Laser, von der Vakuumkammer, in der das Schichtwachstum stattfindet, dem Rezipienten. Da der Laser durch die Bedingungen in der Vakuumkammer nicht beeinflusst wird, ist das Wachstum unter reaktiven Umgebungsbedingungen in der Vakuumkammer möglich. Außerdem ist eine Kombination mit anderen Wachstumstechniken realisierbar [13].

Auch durch die Art der Materialverdampfung unterscheidet sich das PLD-Wachstum von den anderen PVD-Techniken. Wegen der gepulsten Ablation des Materials besteht das Plasma aus Bestandteilen mit unterschiedlichen Energien. Zum einen besteht es aus Ionen mit Energien im Bereich von Kilo-Elektronenvolt und zum anderen aus neutralen Atomen mit Energien im Bereich im niedrigen Elektronenvolt-Bereich [89]. Außerdem bedingt die kurze Dauer (≈ 25 ns) des Laserpulses, dass das Material instantan vom Target abgetragen wird. Dadurch sind hohe maximale Depositionsraten im Bereich von 10^2 bis $10^5 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ möglich [88]. Der kurze Laserpuls wird gefolgt von einer längeren Phase (z. B. 0,1 s bei einer Laserwiederholrate von 10 Hz), in der keine Ablation von Material stattfindet. Daher findet bei der Methode der gepulsten Laserdeposition eine zeitliche Trennung von Keimbildung und Wachstum statt. Damit unterscheidet sich beim PLD-Wachstum auch die Depositionsrate von der Wachstumsrate.

Eine weitere Besonderheit ist der relativ hohe Hintergrunddruck, der in der Vakuumkammer während der Deposition vorherrscht. Die Moleküle des Hintergrundgases (meist Sauerstoff) wechselwirken mit den ablatierten Partikeln des Plasmas. Die Art des Gases bzw. die Masse der einzelnen Moleküle und die Menge der Moleküle, d. h. die Höhe des Hintergrunddrucks bestimmt die Stärke der Wechselwirkung. Durch die Wechselwirkung wird der Energieinhalt des Plasmas und somit die kinetische Energie der auf der Substratoberfläche ankommenden Einheiten reduziert. Bei hohem Hintergrunddruck ist die kinetische Energie der Partikel auf der Oberfläche durch die Thermalisierung niedrig, im Vakuum bei sehr geringen Hintergrunddrücken ist die Energie hingegen hoch [88]. Damit ist über die Höhe des Hintergrunddruckes die Energie der auf der Oberfläche kondensierenden ablatierten Spezies des Plasmas in einem großen Bereich variierbar.

1.2.2.4 Auswirkungen auf den Wachstumsprozess

Die Besonderheiten der Methode der gepulsten Laserdeposition haben deutliche Auswirkungen auf den Wachstumsprozess. Dabei haben insbesondere die hohe instantane Depositionsrate, der relativ hohe Sauerstoffhintergrunddruck und der gepulste Abtrag des Targets Einfluss (vgl. [88], [13]).

Die hohe Ablationsrate führt zu einer hohen Übersättigung $\Delta\mu$ des Plasmas. Dadurch findet auf der Oberfläche bevorzugt die zweidimensionale Keimbildung statt und es entsteht eine hohe Dichte an kleinen Clustern. Die hohe Dichte an kleinen Clustern begünstigt ein zweidimensionales Auffüllen der Lage gegenüber dem dreidimensionalen Wachstum [14].

Der hohe Sauerstoffhintergrunddruck hat vorwiegend zwei Auswirkungen auf den Wachstumsprozess. Zum einen beeinflusst dieser die kinetische Energie der Materialeinheiten, die auf der Oberfläche ankommen. Darüber hinaus ist das für das zweidimensionale Wachstum wichtige kinetische Verhalten der Einheiten auf der Oberfläche beeinflussbar. Zum anderen trifft durch den hohen Sauerstoffhintergrunddruck ständig Sauerstoff auf der Oberfläche des Substrats bzw. der aufwachsenden Schicht auf. Dies kann zu einer Veränderung der Oberflächen bzw. Grenzflächenenergien führen und kann daher zur Herbeiführung eines Wechsels des Wachstumsmodus benutzt werden (vgl. z. B. [89]).

Die Trennung von Deposition und Wachstum hat jedoch den gravierendsten Einfluss auf die Art des Wachstums. Durch den gepulsten Abtrag des Materials wechseln sich Phasen ab, in denen das Material vom Target ablatiert wird und sich über das Plasma auf dem Substrat niederschlägt, und Phasen, in denen kein Material auf dem Substrat ankommt. Dies bedeutet, es gibt eine Phase, in der das Material bereitgestellt wird, gefolgt von einer Phase, in der die kristalline Anordnung des Materials auf der Oberfläche erfolgt.

Die Depositionsphase ist instantan mit einer Dauer von ca. 1 ms. Die Dauer der Wachstumsphase ist wesentlich länger und abhängig von der Wiederholrate der Laserpulse (z. B. 100 ms bei 10 Hz). Die Zeit zwischen den Laserpulsen kann über die Frequenz variiert werden. Bei der gepulsten Laserdeposition übersteigen die Diffusionszeiten auf der Oberfläche die Ankunftszeit der Materialeinheiten durch die Plasmakeule. Wenn also die Pause zwischen zwei Laserpulsen in der Größenordnung der atomistischen Prozesse auf der Oberfläche liegt, beeinflusst die gepulste Deposition den Wachstumsprozess. In diesem Fall findet der Wachstumsprozess außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts statt, dadurch bekommen, vergleichbar zur Homoepitaxie, die kinetischen Effekte bei Keimbildung und Wachstum Bedeutung.

Mit jedem Laserpuls wird viel Material auf die Oberfläche gebracht. Dieses setzt sich zunächst zu kleinen Clustern in hoher Dichte zusammen. Nach dem Abklingen des Plasmas sind die Cluster nicht mehr stabil und zerfallen wieder in kleine mobile Einheiten. Begünstigt durch die hohen Wachstumstemperaturen und die hohe Energie, die die Materialeinheiten auf der Oberfläche des Substrats haben, ordnen diese sich in der Zeit zwischen zwei Laserpulsen wieder zu Clustern zusammen oder lagern sich an vorhandene Cluster an. Dadurch heilen Defekte an der Oberfläche aus. Außerdem ergeben sich Mischformen der Wachstumsarten. Bei der PLD kann eine Dünnschicht z. B. zunächst inselartig aufwachsen. Anschließend findet das Wachstum auf der Oberfläche der Inseln lagenweise statt. Auch sind besondere Wachstumsarten, wie z. B. das Spiralwachstum, möglich [89, 98].

Bei der gepulsten Laserdeposition spielen die kinetischen Effekte eine wichtige Rolle. Das Wachstum findet außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts statt. Insgesamt findet eine Trennung zwischen Deposition von Material, Keimbildung und Wachstum statt. Bei geeignet gewählten Bedingungen ist es möglich, mehrere Monolagen zweidimensional auf Substrate bestehend aus einem sich von der Schicht unterscheidenden Material aufzuwachsen [14]. Dadurch ist diese Wachstumsmethode im geeigneten Parameterbereich ideal in Hinblick auf zweidimensionales Wachstum in der Heteroepitaxie.

1.2.2.5 Einfluss der PLD-Parameter auf das Wachstum

Im Folgenden sind wichtige Parameter der PLD-Methode und deren Auswirkungen auf das Wachstum und die Qualität der gewachsenen Dünnschichten aufgeführt. Die Parameter gliedern sich in die Eigenschaften der Laserstrahlung (Wellenlänge, Energiedichte auf der Targetoberfläche und Wiederholrate), die Eigenschaften des Hintergrundgases und die Eigenschaften des Substrates (Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit) auf. Für detailliertere Informationen sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen (z. B. [13]).

Einfluss der Wellenlänge des Lasers

Die Wellenlänge des Lasers hat Auswirkung auf den Wechselwirkungsprozess zwischen Laserpuls und Target und damit auf die Zusammensetzung des Plasmas [89]. Je nach Wellenlänge ist das Plasma aus größeren Clustern und einzelnen Atomen zusammengesetzt. Ursache dafür ist die materialspezifische Eindringtiefe der Laserstrahlung und die Wechselwirkung mit dem Abtrag vom Target. Für viele oxidische Materialien ist die Zusammensetzung des Plasmas bei Verwendung eines Lasers mit ultravioletter Strahlung für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Dünnschichten günstig. Im Plasma sind nach der Ablation hauptsächlich Bestandteile in atomarer Größe vorhanden. Dies führt in der Regel zum Wachstum von glatteren Dünnschichten (ggf. mit feinerer Körnung) in guter kristalliner Qualität.

Einfluss der Energiedichte des Lasers

Die Energiedichte des Lasers hat starken Einfluss auf die Wachstumsart und damit die Mikrostruktur der Schicht [89]. Je höher die Energiedichte, desto mehr Material wird pro Impuls vom Target ablatiert. Dabei ist der Einfluss nicht im gesamten Parameterbereich linear. Es existiert eine minimale Energiedichte, ab der die Abtragung des Materials beginnt. Das heißt, oberhalb dieser Grenze wird die instantane Depositionsrate und darüber der Grad der Übersättigung des Plasmas durch die Energiedichte linear beeinflusst.

Eine hohe Energiedichte führt zu einer hohen Übersättigung des Plasmas und einer hohen instantanen Depositionsrate. Dies führt zu einer Vergrößerung der Clusterdichte auf der Oberfläche bei kritischen Keimgrößen bis herunter auf die atomare Ebene. Außerdem beeinflusst die Energiedichte des Laserpulses die Temperatur des Plasmas und damit die Energie der auf der Oberfläche ankommenden Materialeinheiten. Insgesamt führt eine hohe Energiedichte im geeigneten Parameterbereich zu günstigen Bedingungen für das zweidimensionale Wachstum.

Einfluss der Laserfrequenz

Die Wiederholrate der Laserpulse bestimmt die zeitliche Dauer zwischen zwei Laserpulsen, d. h. die Laserfrequenz hat Einfluss auf die kinetischen Vorgänge an der Oberfläche des Substrats. Die Abklingzeiten der kinetischen Vorgänge können wesentlich kleiner, größer oder in derselben Größenordnung wie der Abstand zweier Laserpulse sein. Auswirkungen auf den Wachstumsprozess hat es, wenn die Zeitkonstanten beider Vorgänge in derselben Größenordnung liegen [89].

Für Schichten hoher struktureller Güte ist das zweidimensionale Wachstum von entscheidender Bedeutung. Dieses wird hauptsächlich durch die kinetischen Vorgänge an der Oberfläche (Diffusion, Agglomeration und Dissoziation) beeinflusst. Schichten mit hoher kristalliner Güte lassen sich nur aufwachsen, wenn die Pause zwischen zwei Laserpulsen genügend lang gegenüber den Abklingzeiten der auf der Substrat- bzw. Substratoberfläche stattfindenden Relaxationsprozesse der Materialeinheiten ist. Ist dies nicht der Fall, d. h. werden bei zu geringer Intervalldauer die Relaxationsprozesse an der Oberfläche durch die Ankunft von neuem Material gestört, können sich die Materialeinheiten nicht vollständig an der Oberfläche anordnen. Dies führt insgesamt zu Unregelmäßigkeiten und dreidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche, die sich mit anwachsender Dicke der Schichten verstärken.

Einfluss des Sauerstoffhintergrunddruckes

Durch die Sauerstoffatmosphäre im Rezipienten wird die Energie der Materialeinheiten, die auf der Oberfläche des Substrates ankommen, beeinflusst [99]. Dabei bestimmt die Höhe des Druckes die Stärke der Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit dem Plasma. Diese Wechselwirkung ist nicht isotrop und verlangsamt die Geschwindigkeit der sich ausbreitenden Plasmakeule. Bei relativ hohem Hintergrunddruck ist die kinetische Energie der Materialeinheiten auf der Oberfläche niedrig, bei sehr geringen Hintergrunddrücken ist die Energie hoch [100]. Der Sauerstoffhintergrunddruck hat bei festem Abstand vom Target zum Substrat Einfluss auf die kinetischen Vorgänge an der Oberfläche.

Diese wiederum haben Auswirkungen auf die Art des Wachstums und die strukturellen Eigenschaften der Dünnschichten (wie z. B. die kristalline Orientierung [101]). Bei geeignet gewähltem Hintergrunddruck ist zweidimensionales Wachstum möglich. Die Höhe des Sauerstoffhintergrunddruckes hat darüber hinaus Auswirkung auf die physikalischen Eigenschaften der Schichten. Zum einen beeinflusst dieser die physikalischen Eigenschaften über die Höhe des Sauerstoffgehaltes der aufwachsenden Schicht, zum anderen über Abweichungen von der idealen Kristallstruktur. Beim PLD-Wachstum von hochtemperatursupraleitenden Dünnschichten aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hat die Höhe des Sauerstoffhintergrunddruckes z. B. Auswirkungen auf die Übergangstemperaturen und den elektrischen Widerstand im nicht supraleitenden Temperaturbereich (vgl. z. B. [102]).

Einfluss der Substrattemperatur

Die Temperatur des Substrats bestimmt die Geschwindigkeit des Wärmeverlusts durch das Substrat. Damit hängt die Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses stark von der Substrattemperatur ab. Je schneller die Abkühlung, desto langsamer ist die Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses [14]. Außerdem wird durch die Substrattemperatur die Beweglichkeit der Einheiten an der Oberfläche beeinflusst. Je höher die Substrattemperatur, desto höher ist deren Beweglichkeit. Eine genügend hohe Substrattemperatur ist insbesondere für die zweidimensionalen Wachstumsmodi entscheidend.

Einfluss der Substratoberfläche

Die Oberflächenbeschaffenheit der Substrate hat einen großen Einfluss auf die Vorgänge beim Wachstumsprozess und damit auf die spätere Qualität der gewachsenen Schichten [89]. Existieren Strukturen auf der Oberfläche, die von einer idealen zweidimensionalen Oberfläche abweichen, so hat dies zu Auswirkungen auf die kinetischen Effekte, da die Diffusionslängen an der Oberfläche verkürzt sind. Zum anderen können die Strukturen als Kristallisationskeime dienen. Des Weiteren hat die chemische Beschaffenheit der Oberfläche Einfluss auf die Wachstumsqualität. Verschiedene Terminierungen der Oberfläche können die Ober- und Grenzflächenenergien verändern und darüber die Wachstumsart beeinflussen. Damit kommt dem Präparationsprozess der Substrate eine entscheidende Bedeutung zu.

1.3 Analysemethoden

Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Analysemethoden sowie für die Auswertung der mit diesen Methoden aufgenommenen Messdaten wichtig sind. Zur Bestimmung der Kristallstruktur bzw. Oberflächenqualität wurden Beugungs- und Rastermikroskopieverfahren⁴ verwendet. Darüber hinaus wurden Verfahren zur Bestimmung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Dünnschichten eingesetzt.

1.3.1 Beugungsverfahren (*In-situ*-RHEED)

Die Analyse von Kristallstrukturen erfolgt durch die Beugung von Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterkonstanten der Kristalle [33]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Elektronen (Materiewellen) und Röntgenphotonen⁵ (elektromagnetische Wellen) zur Bestimmung der Kristallstruktur eingesetzt. Im Folgenden wird explizit auf die Methoden des *reflection high energy electron diffraction* (RHEED) näher eingegangen, da dieses Verfahren im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Rolle bei der Realisierung des Wachstums von Multilageneinnimmt. Die allgemeinen Grundlagen für die Beugung von Wellen an Kristallen sind im Anhang B beschrieben.⁶

⁴Für die Rastermikroskopieverfahren sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen (vgl. z. B. [103]).

⁵Für Details der Charakterisierungsmethode *X-ray diffraction* (XRD) sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen (vgl. z. B. [104]).

⁶Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in den Grundlagenbüchern zur Festkörperphysik (siehe z. B. [32–34]) bzw. zur Quantenmechanik (siehe z. B. [105, 106]).

1.3.1.1 Reflection high energy electron diffraction

Das Akronym RHEED setzt sich aus folgenden englischen Wörtern zusammen: *reflection high energy electron diffraction* und bedeutet auf Deutsch die reflektive Beugung hoch energetischer Elektronen. Den Ursprung für das RHEED legten *Davisson* und *Germer* im Jahre 1927 mit Experimenten zur Elektronenbeugung, die sie an Nickelkristallen durchführten [107]. Heutzutage wird RHEED als Charakterisierungsmethode beim Schichtwachstum eingesetzt.

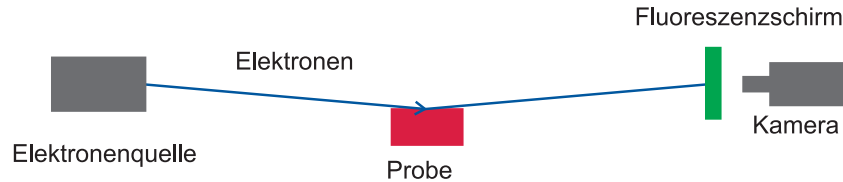


Abbildung 1.16: Schematische Darstellung der Anordnung beim RHEED (*reflection high energy electron diffraction*)

Abbildung 1.16 zeigt das grundlegende Prinzip. Beim RHEED werden Elektronen unter sehr flachen Winkel ($< 5^\circ$) auf eine Kristalloberfläche geschossen und dort als Materiewelle gebeugt. Das Beugungsbild wird über einen Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und über eine Kamera gespeichert.

Die Methode des RHEED zur Kristallcharakterisierung hat Vorteile, die sie für einen Einsatz zur Charakterisierung des Wachstums von Schichten prädestinieren. Zum Ersten ist die Methode, dadurch dass hoch energetische Elektronen unter sehr flachem Winkel auf die Probe einwirken und somit eine geringe Eindringtiefe von wenigen Atomlagen aufweisen, sehr oberflächensensitiv. Zum Zweiten bleibt bei der Versuchsanordnung der Raum oberhalb der Probe frei, was den Einsatz zur *in-situ* Charakterisierung des Schichtwachstums stark vereinfacht. Und zum Dritten ist neben der strukturellen Charakterisierung über das Beugungsmuster, beim Lagenwachstum über die Auswertung von Oszillationen der Intensität der Beugungsreflexe eine Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit möglich.

Im den nachfolgenden Abschnitten werden zunächst die theoretischen *Grundlagen* der Streuung von Elektronen und die *geometrische Entstehung des RHEED-Bildes* einer idealen zweidimensionalen Oberfläche beschrieben. Dann wird auf *RHEED-Beugung an realen Strukturen* eingegangen. Im letzten Abschnitt wird die Entstehung und Deutung von *RHEED-Intensitätsoszillationen* erläutert.

Grundlagen der Streuung von Elektronen

Für die Beschreibung von Beugungsphänomenen müssen die Elektronen im Modell der Materiewelle betrachtet werden. Nach *Louis Victor de Broglie* kann Elektronen mit dem Impuls p folgende *de-Broglie*-Wellenlänge zugeordnet werden [34]:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.13)$$

Dabei repräsentiert h das Plancksche Wirkungsquantum. Der Betrag des Wellenzahlvektors für hoch energetische Elektronen unter Berücksichtigung der relativistischen Korrektur ergibt sich zu [108]:

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E + \left(\frac{E}{c}\right)^2} \quad (1.14)$$

wobei \hbar für das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch die doppelte Kreiskonstante π und m_0 für die Ruhemasse eines Elektrons steht. Nimmt man eine Energie der Elektronen von 35 keV an und berechnet über Formel 1.14 die zugehörige *de-Broglie*-Wellenlänge der Elektronen, ergibt sich ein Zahlenwert von 0,064 Å. Dieser Wert ist geringer als die Abstände der Atome im Kristallgitter, liegt aber in derselben Größenordnung.

Eine Abschätzung des Streuquerschnitts für Elektronen findet sich in [108]. Die Streuung der Elektronen findet sowohl an den Außenelektronen der Hülle als auch an den Atomrümpfen statt und ist damit abhängig von der Ladungsverteilung im Kristall. Ausgangspunkt ist das Streupotential des einzelnen Atoms:

$$V(\vec{r}_V) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_V} e\left(-\frac{\vec{r}_V}{a}\right) \quad (1.15)$$

Dabei bedeutet Z die Kernladungszahl, e steht für die Elementarladung, ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und a repräsentiert die Streulänge in der *Thomas-Fermi*-Näherung. Diese ist gegeben durch:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2 Z^{\frac{1}{3}}} \quad (1.16)$$

In Bornscher Näherung (vgl. z. B. [106]) ergibt sich nun der Streuquerschnitt zu:

$$\sigma = \frac{16\pi m^2 e^4}{\hbar^4 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2 a^4}{4k_0^2 a^2 + 1} \quad (1.17)$$

Nach Gleichung 1.17 verkleinert sich der Streuquerschnitt mit steigender Energie der einfallenden Elektronen und steigt quadratisch mit der Kernladungszahl an.

Geometrische Entstehung des RHEED-Bildes

Zur Veranschaulichung des RHEED-Beugungsbildes bedient man sich der *Ewald*-Konstruktion, das heißt, man verwendet die *Laue*-Bedingung. Bei der geometrischen Deutung der RHEED-Bilder werden daher nur elastische einfache Streuprozesse einbezogen.

Weiterhin müssen folgende Besonderheiten bei der Deutung des RHEED berücksichtigt werden: Die Elektronen haben aufgrund des flachen Einstrahlwinkels θ und ihrer hohen Energie eine geringe Eindringtiefe von wenigen Atomlagen und werden nicht an dem dreidimensionalen Kristall, sondern an dessen zweidimensionaler Oberfläche gebeugt. Für die Konstruktion geht man von einer idealen zweidimensionalen Oberfläche aus. Das reziproke Gitter ist daher zweidimensional und besteht aus einer regelmäßigen Anordnung von äquidistanten Säulen senkrecht zur Oberfläche [109]. Außerdem weist der Wellenvektor der einfallenden hochenergetischen Elektronen einen Betrag von bis zu $k_0 = 975 \frac{1}{nm}$ auf (vgl. Gleichung 1.14 mit $E = 35 \text{ keV}$). Dadurch ergibt sich ein Radius der *Ewald*-Kugel, der groß gegenüber den Abständen im reziproken Gitter ist. Dies führt zu einem nahezu ebenen Schnitt mit dem reziproken Gitter. Dadurch vereinfacht sich die Berechnung der Abstände der Säulen im reziproken Gitter, da anstelle der trigonometrischen Funktionen deren Näherungen für kleine Winkel verwendet werden können [108].

Abbildung 1.17 zeigt die Konstruktion des Beugungsbildes mittels der *Ewald*-Kugel für die Beugungsgeometrie des RHEED in einer dreidimensionalen Ansicht (vgl. z. B. [45]). Die unter flachem Winkel θ auf die Probenoberfläche einfallenden Elektronen sind durch den Wellenzahlvektor k_0 gekennzeichnet, dessen Betrag dem Radius der *Ewald*-Kugel entspricht. An der

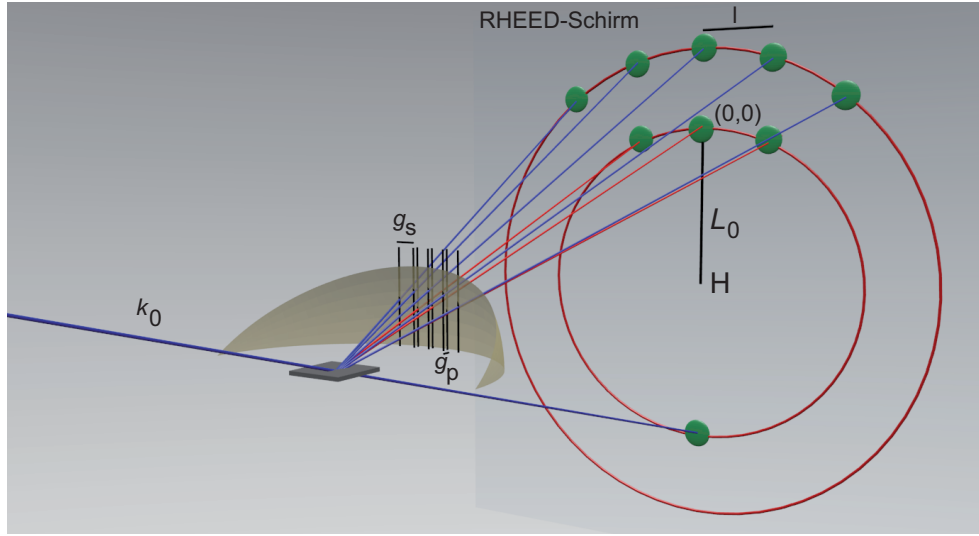


Abbildung 1.17: Dreidimensionale Veranschaulichung der Entstehung des Beugungsbildes einer zweidimensionalen Kristalloberfläche mittels der *Ewald-Kugel* für die Streugeometrie des RHEED

Probenoberfläche werden die Elektronen elastisch gebeugt und treffen im Abstand L auf einen Fluoreszenzschirm, auf dem das Beugungsbild sichtbar wird. Die Konstruktion des Beugungsbildes ergibt sich aus den Schnittpunkten der *Ewald-Kugel* mit dem reziproken Gitter. An jedem Schnittpunkt von *Ewald-Kugel* und reziprokem Gitter ist die *Laue-Bedingung* erfüllt und es ergibt sich als Projektion ein Beugungsreflex auf dem Fluoreszenzschirm.

Im Beugungsbild liegen die RHEED-Reflexe auf *Laue-Kreisen* n -ter Ordnung mit dem Radius L_n um den Mittelpunkt H . Bis auf den Anteil des einfallenden Elektronenstrahls, der direkt (bei I) auf den Fluoreszenzschirm trifft (wird als $(0,0,0)$ -Reflex bezeichnet), sind nur die Ausschnitte aus den *Laue-Kreisen* oberhalb der Schattenkante im Beugungsbild sichtbar. Bei der Indizierung der gebeugten Reflexe (bzw. des reziproken Gitters der Oberfläche) geht man folgendermaßen vor (vgl. z. B. [110]): Ausgangspunkt ist der direkt gespiegelte Strahl, der bei L_0 senkrecht über dem Mittelpunkt im 0-ten *Laue-Kreis* den $(0,0)$ -Reflex bildet. Die anderen Reflexe des 0-ten *Laue-Kreises* werden von der Mitte ausgehend nach links bzw. rechts aufsteigend als $(0,-m)$ bzw. $(0,m)$ definiert. Die Reflexe der übrigen *Laue-Kreise* werden nach demselben Prinzip indiziert. Dabei findet in der ersten Koordinate n der Bezeichnung (n,m) die Ordnung des *Laue-Kreises* Berücksichtigung.⁷

Aus den Reflexen der Beugungsmuster lassen sich die parallelen und senkrechten Abstände g_p bzw. g_s im reziproken Gitter bestimmen. Diese ergeben sich aus geometrischen Überlegungen zu [108]:

$$ng_p = k_0 \left(\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{L_n}{L}\right)^2 + 1}} \right) \quad (1.18)$$

bzw. zu

$$ng_s = \frac{k_0}{\sqrt{\left(\frac{L}{nl}\right)^2 + 1}} \approx \frac{nl}{L} k_0 \text{ für } (nl \ll L) \quad (1.19)$$

⁷Die Indizierung der Reflexe ist nicht verknüpft mit den *Millerschen* Indizes.

Dabei werden die Abstände ng_s und ng_p ausgehend von der Säule des reziproken Gitters abgemessen, die den (0,0)-Reflex hervorbringt. Aus den Abständen des reziproken Gitters ist eine Bestimmung der Gitterkonstanten des direkten Gitters möglich. In der Praxis ist der Abstand zwischen Fluoreszenzschirm und Auftreffpunkt des Elektronenstrahls auf die Probe nicht genügend genau für eine präzise Bestimmung bekannt. Daher wird das RHEED oft während des Schichtwachstums zur Beobachtung der relativen Veränderung der Gitterkonstanten eingesetzt.

RHEED-Beugung an realen Strukturen

Unter realen Bedingungen ist die Annahme einer perfekten regelmäßig periodisch geordneten zweidimensionalen Oberfläche in den meisten Fällen nicht korrekt. Auf realen Oberflächen sind insbesondere beim Schichtwachstum nahezu immer dreidimensionale Unregelmäßigkeiten vorhanden. Dadurch weicht diese aber häufig von der idealen zweidimensionalen Oberfläche ab und das reale RHEED-Beugungsbild besteht aus einer Mischung von Reflektions- und Transmissionsmustern.

Die theoretische Beschreibung der Beugung von hoch energetischen Elektronen an realen Kristalloberflächen ist schwierig und die Rechnungen stimmen nicht genau mit der Beobachtung überein. Die einfachen Rechnungen der kinematischen Streutheorie sind nicht ausreichend zur Beschreibung, da sie nur Einfachstreuprozesse berücksichtigen. Durch den flachen Einstrahlwinkel beim RHEED sind aber Mehrfachstreuprozesse wahrscheinlich. Auch die Rechnungen zur dynamischen Streutheorie stimmen nur ungenau mit den experimentellen Beobachtungen überein. Ein Grund dafür ist, dass die realen Oberflächen in Experimenten Störungen aufweisen und diese in den Modellen, die auf der strikten Periodizität des Kristallgitters beruhen, schwierig zu berücksichtigen sind [108]. Auch müssten die Rechnungen zu einer exakten Beschreibung für jedes Material neu durchgeführt werden. Insbesondere das Verständnis der Form und absoluten Intensität der einzelnen Beugungsreflexe ist schwierig [111]. Zur Interpretation von Beugungsmustern realer Strukturen ist es daher sinnvoll, einzelne wichtige Aspekte herauszugreifen und separat zu betrachten. Ein ausführlicher Überblick über die theoretischen Modelle zur Beschreibung des RHEED ist in [108, 111] zu finden.

In den folgenden Abschnitten wird auf die Interpretation von RHEED-Beugungsbildern unter realen Bedingungen eingegangen. Nach den *Vorüberlegungen* werden die Entstehung und das Aussehen von *RHEED-Beugungsmustern realer Oberflächen* erläutert. Anschließend werden im Detail *Transmissionsmuster* und die daraus zu extrahierenden Informationen diskutiert. Die Interpretation von *texturierten Oberflächen* wird beschrieben. Außerdem wird der *Einfluss des Elektronenstrahls* auf die Beugungsmuster betrachtet.

Vorüberlegungen

In Abbildung 1.18 sind beispielhaft zwei experimentell gewonnene RHEED-Aufnahmen der Oberflächen zweier Substrate gezeigt. Die Oberflächen der Substrate haben eine sehr hohe Qualität. Trotzdem sind in den Aufnahmen einige Aspekte realer RHEED-Beugungsbilder zu erkennen.

Der erste Aspekt, der bei der Analyse von Beugungsbildern zu beachten ist und die quantitative Auswertung der Intensitäten beeinträchtigt, liegt in der instrumentellen Auflösung der Elektronenkanone und den Eigenschaften von realen Kristallen begründet. Die beschleunigten

Elektronen sind nicht ideal monochromatisch, sondern haben leicht unterschiedliche Energien. Dadurch hat die Oberfläche der *Ewald*-Kugel eine endliche Dicke. Außerdem besitzen reale Kristalle eine endliche Ausdehnung. Dadurch sind die Säulen des reziproken Gitters verbreitert. Insgesamt bedeutet dies, dass die Schnittpunkte zwischen *Ewald*-Kugel und reziprokem Gitter vergrößert und damit die Reflexe auf dem Fluoreszenzschirm zu Ellipsen verschmiert sind [112]. Diese Aufweitung ist an den Reflexen des nullten *Laue*-Kreises in Abbildung 1.18 deutlich zu erkennen.

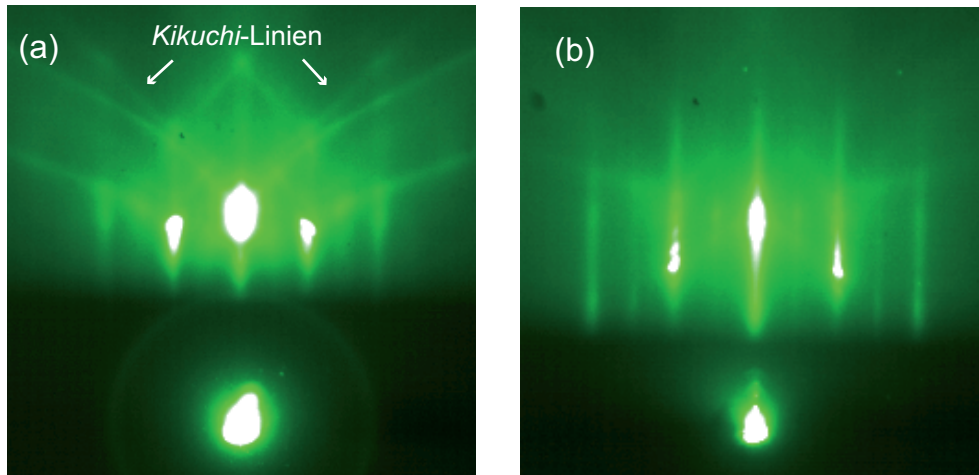


Abbildung 1.18: RHEED-Beugungsbilder realer Strukturen. Die RHEED-Reflexe zeigen eine ellipsoförmige Verschmierung. (a) RHEED-Aufnahme eines SrTiO₃-Substrats. *Kikuchi*-Linien sind klar zu erkennen. (b) RHEED-Aufnahme eines NdGaO₃-Substrats. Die Aufnahme zeigt Überstrukturen in Form von Streifen zwischen den Hauptreflexen. Der einfallende Elektronenstrahl fällt senkrecht zu den Stufen an der Oberfläche ein. Eine Aufspaltung des (0,-1)- und (0,1)-Reflexes ist zu erkennen. Anmerkung: Beide Bilder wurden bei einem Sauerstoffhintergrunddruck 4 Pa und 8 Pa aufgenommen.

Die Beugungsbilder zeigen weitere Aspekte realer RHEED-Aufnahmen, die insbesondere für die Interpretation von Beugungsmustern von Substratoberflächen wichtig sind. Abbildung 1.18 (b) zeigt die RHEED-Aufnahme eines NdGaO₃-Substrats. Bei der Betrachtung fällt eine Aufspaltung des (0,-1)- und des (0,1)-Reflexes auf. Dies lässt sich auf die Oberflächenstruktur des Substrats zurückführen, die eine regelmäßige Terrassenstruktur mit Stufen der Höhe einer Einheitszelle aufweist (vgl. Abschnitt 3.2.2). Nach [113] beeinflussen die Stufen an der Oberfläche die Form der RHEED-Reflexe. Die Aufspaltung ist abhängig von der Einfallsrichtung der Elektronen in Bezug auf die Kanten der Stufen. Aus dem Intensitätsprofil der Reflexe lässt sich mit Hilfe nachfolgender Formel der Fehlschnittwinkel der Substratoberfläche berechnen, wenn die Einfallsrichtung der Elektronen senkrecht zu den Kanten der Stufen liegt:

$$\theta_c = \langle \theta_f \rangle \frac{d\Delta\theta_f}{\lambda - d\Delta\theta_f} \quad (1.20)$$

Dabei bedeutet $\langle \theta_f \rangle$ den gemittelten Winkel zur Position des Reflexes und $\Delta\theta_f$ den Abstand der Aufspaltung des Reflexes. Die Höhe der einzelnen Stufen ist durch d gegeben und λ ist die Wellenlänge der Elektronen.

Neben der Aufspaltung der Reflexe sind in Abbildung 1.18 (a), einer RHEED-Aufnahme der Oberfläche eines SrTiO₃-Substrats, Effekte aufgrund von inelastischer Streuung in Form von *Kikuchi*-Linien [114] zu erkennen, die nur bei Streuung an glatten Oberflächen entstehen.

In Abbildung 1.18 (b) sind Überstrukturen in Form von Streifen zwischen den Hauptreflexen aufgrund von Oberflächenrekonstruktionen deutlich zu erkennen (vgl. z.B. [115]). Sowohl *Kikuchi*-Linien als auch Überstrukturen sind bei besonders glatten Oberflächen, wie sie z. B. bei geeignet vorbehandelten Substraten vorkommen, zu beobachten.

RHEED-Beugungsmuster realer Oberflächen

Während des Wachstums von Dünnschichten herrscht abhängig von der jeweiligen Wachstumsart im Allgemeinen mehr Unordnung auf der Oberfläche als bei den vorbehandelten Substraten. In Abbildung 1.19 sind typische Oberflächenstrukturen und die zugehörigen RHEED-Beugungsmuster, die während des Schichtwachstums vorkommen können, schematisch gezeigt. Teil (a) bzw. (b) der Abbildung zeigt eine ideale zweidimensionale Oberfläche mit zugehörigem Beugungsbild. Das RHEED-Muster besteht aus Reflexen, die auf den *Laue*-Kreisen regelmäßig angeordnet sind. Teil (c)-(h) der Abbildung 1.19 zeigt Oberflächenstruktur und Beugungsmuster von Oberflächen, die von der idealen zweidimensionalen Oberfläche durch Unordnung abweichen.

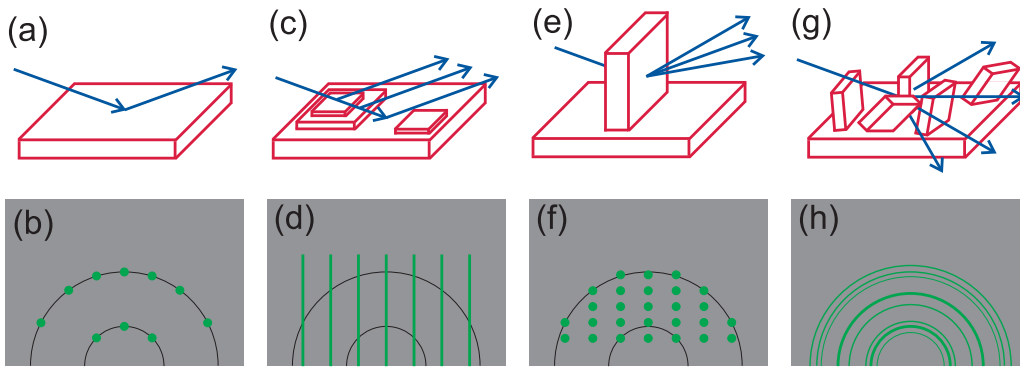


Abbildung 1.19: Schematischer Überblick über RHEED-Beugungsmuster und zugehörige Oberflächenstrukturen. (a) Oberflächenstruktur und (b) zugehöriges RHEED-Muster einer idealen zweidimensionalen Oberfläche. Die RHEED-Reflexe sind auf *Laue*-Kreisen angeordnet. (c) Oberflächenstruktur und (d) zugehöriges RHEED-Muster einer Oberfläche mit vereinzelt flachen Inseln. Die Reflexe sind zu Säulen (sog. *Streaks*) zusammengewachsen. (e) Oberflächenstruktur und (f) zugehöriges RHEED-Muster einer aus dreidimensionalen Inseln bestehenden Oberfläche. Das RHEED-Muster besteht aus einzelnen unabhängig von den *Laue*-Kreisen angeordneten Reflexen. (g) Oberflächenstruktur und (h) zugehöriges RHEED-Muster einer polykristallinen Probe. Das RHEED-Beugungsmuster besteht aus Kreisbögen.

Sind vereinzelt flache Domänen, d. h. Terrassen oder Inseln auf der Oberfläche vorhanden, findet im Beugungsmuster eine Verlängerung der Reflexe (senkrecht zur Schattenkante) zu *Streaks* statt [116]. Über die *Ewald*-Konstruktion erklärt sich das folgendermaßen: Durch die flachen Domänen auf der Oberfläche sind im reziproken Gitter die Stäbe verbreitert. Dadurch sind die Schnittflächen zwischen den reziproken Gitterstäben und der *Ewald*-Kugel vergrößert und ergeben auf diese Weise das veränderte Beugungsmuster. Je größer die Unordnung auf der Oberfläche, desto länger sind die *Streaks*. Oft sind die *Streaks* bis zur Schattenkante ausgedehnt (vgl. Abbildung 1.19 (d)) [117]. Insbesondere bei der Beobachtung von Lagenwachstum können *Streaks* im Beugungsmuster vorkommen [118].

Eine Verbreiterung der reziproken Gitterstäbe und damit eine Verzerrung der Reflexe wird auch durch eine Mosaikstruktur bewirkt. Dabei reicht eine Verkipfung um wenige Anteile eines Grades aus [119]. Die Verbreiterung der reziproken Gitterstäbe ist kegelförmig und führt über die Schnittfläche mit der *Ewald*-Kugel zu ungleichmäßig breiten *Streaks* im Beugungsmuster [112]. Ein Spezialfall der *Streaks* sind *kolumnare Reflexe* [120]. Dabei weisen die *Streaks* aufgrund von Rauigkeiten an der Oberfläche äquidistante Intensitätsmaxima senkrecht zur Schattenkante auf [116].

Befinden sich dreidimensionale Inseln an der Oberfläche, die von dem Elektronenstrahl durchdrungen werden können (vgl. Abbildung 1.19 (e)), entsteht als Beugungsbild ein typisches Transmissionsmuster 1.19 (f). Die Beugungsreflexe liegen nicht mehr auf Kreisbögen, sondern sind innerhalb der *Laue*-Kreise regelmäßig auf senkrechten und waagerechten Linien angeordnet [121]. Die Streuung findet nicht mehr an der zweidimensionalen Oberfläche, sondern an dreidimensionalen Clustern statt. Dadurch besteht das reziproke Gitter nicht mehr aus zweidimensionalen Säulen, sondern aus einer dreidimensionalen Anordnung von Gitterpunkten, die durch den Schnitt mit der *Ewald*-Kugel das Transmissionsmuster ergeben. Da die *Ewald*-Kugel nicht exakt bei der *Bragg*-Bedingung die Punkte des reziproken Gitters schneidet, weisen die einzelnen Reflexe des Beugungsmusters unterschiedliche Intensitäten auf [117].

Eine weitere Variation im Beugungsmuster ergibt sich, wenn die Inseln an der Oberfläche gegeneinander verkippt sind. Abbildungen 1.19 (g) und (h) zeigen die Oberflächenstruktur und das zugehörige RHEED-Muster einer Probe mit polykristalliner Oberfläche. Die Punkte des reziproken Gitters einer willkürlich orientierten polykristallinen Schicht (ohne Vorzugsrichtung der Kristallite) sind für jede durch die *Millerschen* Indizes definierte (h,k,l)-Ebene gleichmäßig auf Kugelschalen angeordnet. Als Schnittmenge mit der *Ewald*-Kugel ergibt sich eine Serie von Ringen auf dem Fluoreszenzschirm, deren Radius mit den Abständen der Ebenen im Kristall verknüpft ist (vergleichbar mit *Debeye-Scherrer*-Aufnahmen von Röntgenuntersuchungen an feinem Kristallpulver (vgl. z. B. [34])).

Im Fall einer Vorzugsrichtung in der Orientierung der Kristallite sind die Punkte des reziproken Gitters nicht mehr gleichmäßig über die Kugelschalen verteilt. Das Beugungsbild besteht in diesem Fall aus unterbrochenen Ringen, die als Nachweis einer Texturierung verwendet werden können [122]. Einen weiteren Hinweis zur Orientierung der einzelnen Kristallite erhält man über die Beobachtung des Beugungsmusters während einer Rotation der Schicht um die Oberflächennormale. Ist keine Orientierung der Kristallite innerhalb der Ebene vorhanden, tritt während der Drehung keine Veränderung des Beugungsmusters auf [123]. Neben den bisher diskutierten Fällen existieren Materialien, die amorph sind, also keine kristalline Ordnung aufweisen. Als RHEED-Beugungsbild ergibt sich in diesem Fall ein diffuses Leuchtspektrum [124].

Transmissionsmuster

Weitere Informationen über die Inseln auf der Oberfläche ergeben sich aus der Form der Reflexe des Transmissionsmusters. Die Form der Inseln wirkt sich über verbreiterte Punkte im reziproken Gitter und damit veränderte Schnittmengen der *Ewald*-Kugel auf die Reflexe im Beugungsmuster aus [117].

In Abbildung 1.20 werden die Oberflächenstruktur und die zugehörigen Beugungsmuster in Abhängigkeit von der Form der Inseln gezeigt. Liegen Breite und Höhe der Inseln in der gleichen Größenordnung, ergeben sich kreisförmige Beugungsreflexe mit Muster (vgl. Abb.

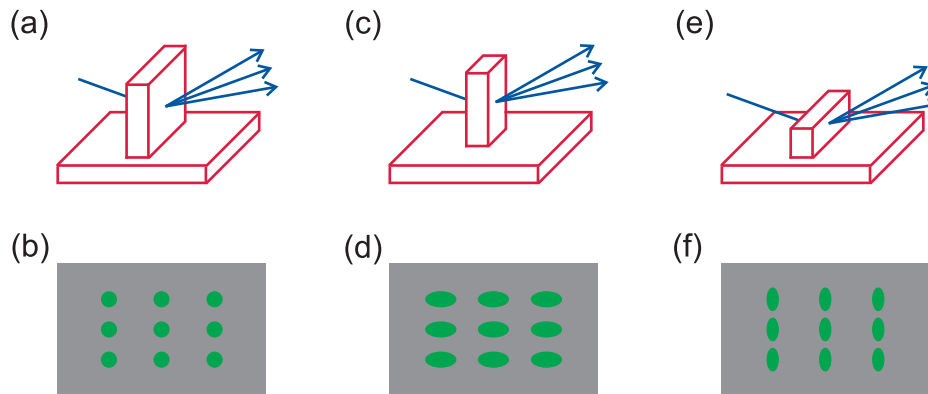


Abbildung 1.20: Schematischer Überblick über RHEED-Beugungsmuster und zugehörige Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit von der Inselnform. (a) Oberflächenstruktur und (b) zugehöriges RHEED-Muster einer Oberfläche mit dünnen, aber gleich breiten und langen Inseln. Die RHEED-Reflexe sind kreisförmig. (c) Oberflächenstruktur und (d) zugehöriges RHEED-Muster einer Oberfläche mit dünnen Inseln, bei denen die Höhe groß gegenüber der Breite ist. Die RHEED-Reflexe sind in horizontaler Richtung zu Ellipsen verzerrt. (e) Oberflächenstruktur und (f) zugehöriges RHEED-Muster einer Oberfläche mit dünnen Inseln, bei denen die Höhe klein gegenüber der Breite ist. Die RHEED-Reflexe sind in vertikaler Richtung zu Ellipsen verzerrt (angelehnt an [117]).

1.20 (a), (b)). Bei hohen, aber schmalen Inseln findet eine ellipsenförmige Verzerrung der Reflexe parallel zur Schattenkante statt (vgl. Abb. 1.20 (c), (d)). Flache, aber breite Inseln hingegen verursachen eine vertikale Verzerrung der Beugungsreflexe (vgl. Abb. 1.20 (e), (f)). Während des Wachstums können auch nicht quaderförmige Inseln mit z. B. pyramidalen oder prismenförmiger Form vorkommen. Insbesondere für die Interpretation der Intensitäten im Beugungsbild ist die Kenntnis der Form der Inseln zwingend erforderlich [117].

Aus den Abständen der Beugungsreflexe im Transmissionsmuster können die Orientierung und die Gitterkonstanten der in Inseln aufwachsenden Schicht bestimmt werden. Da die Veränderung der Gitterkonstanten während des Wachstums häufig senkrecht zur Schattenkante stattfindet, ist es sinnvoll, während der Messung die Abstände der Reflexe parallel zur Oberfläche auszuwerten [125]. Auf diese Weise ist es auch möglich, beim Wechsel der Wachstumsart vom zweidimensionalen Wachstum auf dreidimensionales Inselwachstum die Veränderung bzw. Relaxation der Gitterkonstanten zu beobachten (vgl. z. B. [126]).

Die Kristallsymmetrie innerhalb der Ebene kann über eine Drehung des Substrats respektive der Schicht um eine Achse senkrecht zur Oberfläche bestimmt werden. Dabei ist dies über die Aufnahme von statischen Bildern an den der Kristallsymmetrie entsprechenden Azimutalwinkeln (vgl. z. B. [127]) oder über die kontinuierliche Aufnahme der Intensität einer Linie parallel zur Schattenkante während der Substratrotation möglich (vgl. z. B. [128]).

Texturierte Oberflächen

Die quantitative Auswertung von in der Praxis vorkommenden RHEED-Beugungsmustern ist schwierig. Insbesondere bei Transmissionsmustern sind Rückschlüsse von Form, Ausdehnung und absoluten Intensitäten der Reflexe auf die quantitativen Werte für die Oberflächenqualität schwierig, da sich die einzelnen Effekte überlagern (vgl. z. B. [129]). Für das RHEED

von texturierten Schichten wurde eine kinematische Theorie vorgestellt, die ausgehend von analytischen Gleichungen eine Simulation der Form der zugehörigen RHEED-Beugungsmuster und eine Extraktion von Informationen über die Orientierung der Textur (inklusive der Verteilung des Winkels) ermöglicht (siehe dazu [130]). An dieser Stelle wird nur auf die für das Verständnis dieser Arbeit wichtigen prinzipiellen Zusammenhänge und Informationen eingegangen, die aus den RHEED-Beugungsbildern texturierter Schichten extrahierbar sind.

Abbildung 1.21 zeigt eine schematische Darstellung des Beugungsmusters einer texturierten Schicht sowie die prinzipiellen Abhängigkeiten der strukturellen Eigenschaften der Schichten von dem Aussehen der Reflexe im Transmissionsmuster. Die laterale Korngröße L der texturierten Schicht verhält sich anti-proportional zur Breite der Reflexe im Transmissionsmuster. Die Höhe der Reflexe hängt anti-proportional von der Eindringtiefe der Elektronen ab und beinhaltet somit Hinweise auf die Rauigkeit der Oberfläche. Die Orientierung der Domänen innerhalb und außerhalb der Ebene wird über die Halbwertsbreite (*full width at half maximum (FWHM)*) der Verteilung angegeben. Dabei hängt die Orientierungsverteilung innerhalb der Ebene $\Delta\Psi$ antiproportional von der relativen Intensität der Reflexe im Beugungsmuster parallel zur Schattenkante ab. Die Orientierungsverteilung außerhalb der Schichtebene $\Delta\omega$ hängt proportional von der Ausdehnung der Beugungsreflexe in Richtung des *Laue*-Kreises ab (vgl. [131, 132]).

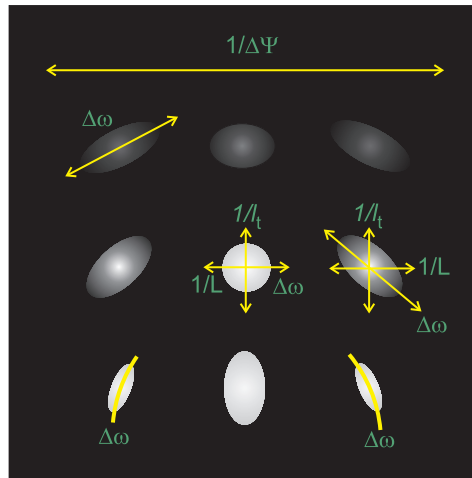


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung eines RHEED-Beugungsmusters einer texturierten Schicht. Die prinzipiellen Abhängigkeiten der effektiven lateralen Korngröße L , der Eindringtiefe l_t sowie der Verteilung der Domänenorientierung innerhalb der Ebene $\Delta\Psi$ und außerhalb der Ebene $\Delta\omega$ von Form und Intensität der Reflexe sind in der Abbildung markiert (angelehnt an [131, 132]).

Eine quantitative Auswertung von Beugungsreflexen in Transmissionsmustern über den Vergleich von simulierten und experimentellen Daten wurde in [131] an biaxial-texturierten MgO-Schichten durchgeführt. Dafür wurde ein Algorithmus eingesetzt, der basierend auf kinematischer Streutheorie die Berechnung von RHEED-Beugungsmustern inklusive der Intensitäten von eindeutig texturierten, feinkörnigen polykristallinen Schichten ermöglicht (vgl. [133]). Über Simulationen im relevanten Parameterbereich wurden Nachschlagetabellen (*lookup ta-*

bles) erzeugt, die zur quantitativen Auswertung mit den experimentellen Daten verglichen wurden [132]. Eine Anwendung dieser Methode auf texturierte Schichten aus anderen Materialien wurde vorgeschlagen [131].

Einfluss des Elektronenstrahls

Bei der Interpretation von RHEED-Beugungsbildern spielen neben der Größe der Domänen auf der Oberfläche auch die räumliche Ausdehnung sowie die charakteristischen Längen des Elektronenstrahls eine entscheidende Rolle.

Zum einen ist die Kohärenzlänge l_c , die den Wegunterschied angibt, innerhalb derer die Elektronen die Fähigkeit aufweisen, als Materiewelle zu interferieren, zum anderen ist die Transmissionslänge l_t von Bedeutung. Diese gibt die Tiefe der Kristallite an, die von den Elektronen gerade noch durchstrahlt werden kann. Eine grobe Abschätzung der Längen ist mit $l_c \approx 100 \text{ nm}$ und $l_t \approx 10 \text{ nm}$ gegeben [116]. Falls z. B. die Ausdehnung der Domänen groß gegenüber Transmissions- und Kohärenzlänge des Elektronenstrahls ist, ergibt sich trotz inseliger Oberfläche das RHEED-Muster einer idealen zweidimensionalen Oberfläche. Auch die mittlere freie Weglänge der Elektronen Λ_e hat Einfluss auf das Aussehen des Beugungsmusters. Wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen Λ_e groß gegenüber der Reichweite der Ordnung entlang der Oberfläche in der Einfallsebene ist, entsteht bei Unordnung an der Oberfläche bevorzugt ein Transmissionsmuster [134].

Betrachtet man bei polykristallinen Schichten den Zusammenhang zwischen der räumlichen Ausdehnung der Kristallite s , der räumlichen Ausdehnung des Elektronenstrahls b sowie der Ausdehnung der Wellenpakete w , ergibt sich folgendes Bild [135]:

- Gilt $s > b > w$, wird der Elektronenstrahl an einer einkristallinen Oberfläche mit einheitlicher Orientierung gebeugt. Das RHEED-Beugungsmuster einer idealen zweidimensionalen Oberfläche entsteht.
- Gilt $b > s > w$, wird zwar jedes Elektron an einer einkristallinen Oberfläche gebeugt, aber die Summe der Elektronen im Strahl ergibt eine Mittelung über die verschiedenen Orientierungen. Im RHEED-Beugungsmuster spiegelt sich die polykristalline Orientierung der Kristallite wieder.
- Gilt $b > w > s$, trifft jedes Elektron auf eine Mischung aus verschiedenen Kristallrichtungen. Es findet keine *Bragg*-Streuung statt.

Dies bedeutet, dass unter bestimmten Bedingungen selbst bei polykristallinen Schichten das RHEED-Beugungsmuster einer idealen zweidimensionalen Oberfläche entstehen kann.

Ein weiterer Effekt, der bei der Interpretation von RHEED-Beugungsbildern eine Rolle spielt, ist der *shadowing*-Effekt. Das Entstehen eines Transmissionsmusters bzw. das Verschwinden des Reflektionsmusters bedeutet nicht eine totale Bedeckung der Oberfläche mit Inseln, sondern nur, dass die Inseln verhindern, dass der Elektronenstrahl bei dem flachen Einstrahlwinkel die glatte Substratoberfläche bzw. glattere Flächen sieht, d. h. abgeschattet wird [121].

1.3.1.2 RHEED-Intensitätsoszillationen

Ein weiterer wichtiger Aspekt des RHEED ist die Intensitätsabhängigkeit der Reflexe vom Bedeckungsgrad der Oberfläche. Oszillationen in der Intensität von RHEED-Reflexen während des Schichtwachstums wurden 1977 beim Wachstum von GaAs beobachtet [136]. In [137] wurde berichtet, dass beim MBE-Wachstums von Sb-dotierten GaAs-Schichten im Falle von zweidimensionalem Lagenwachstum die Oszillationsperiode der Depositionszeit einer Monolage des GaAs entspricht. Hauptanwendung der RHEED-Intensitätsoszillationen ist die Bestimmung von Wachstumsraten bzw. von Schichtdicken [108].

Eine vereinfachte anschauliche Erklärung für die Entstehung von RHEED-Intensitätsoszillationen im Zusammenhang mit zweidimensionalem Lagenwachstum ergibt sich in Anlehnung an das *Birth-Death*-Modell, in dem das Lagenwachstum über die Veränderung der Oberflächenbedeckung beschrieben wird. In Abbildung 1.22 ist zur Verdeutlichung dieses Modells die Oberflächenbedeckung während des Lagenwachstums mit dem zugehörigen Verlauf der RHEED-Intensität schematisch dargestellt.

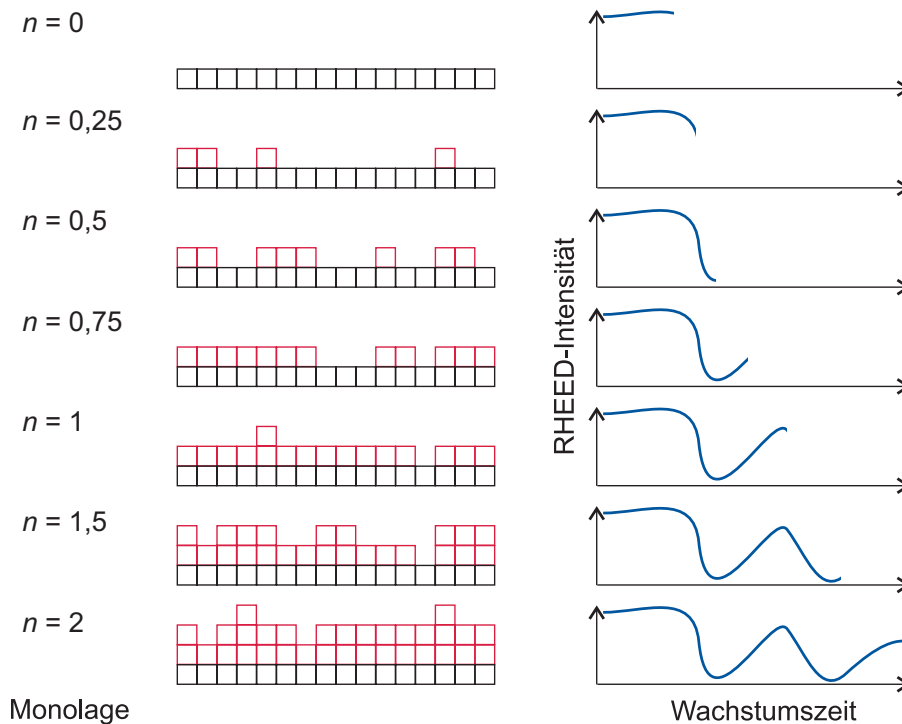


Abbildung 1.22: Schematische Darstellung eines einfachen Modells zur Entstehung von Oszillationen in der RHEED-Intensität. Die linke Seite der Abbildung zeigt die Oberflächenbedeckung während des 2D-Lagenwachstums, die rechte Seite der Abbildung den zugehörigen Verlauf der RHEED-Intensität.

Für die Interpretation der RHEED-Intensitätsoszillationen wird angenommen, dass die Reflektivität der Oberfläche und damit die Intensität der RHEED-Reflexe von der Oberflächenrauigkeit abhängig ist (vgl. z. B. [138]). Eine glatte Oberfläche weist eine hohe Reflektivität und eine raue Oberfläche eine niedrige Reflektivität auf. Übertragen auf die Vorgänge beim Lagenwachstum bedeutet dies, dass bei einer kompletten Bedeckung der Oberfläche ($\Theta = n$), d. h. zu Beginn und Ende des Wachstums einer Lage, die Reflektivität maximal ist. Minimale Reflektivität herrscht bei halber Bedeckung der Oberfläche ($\Theta = n + \frac{1}{2}$) nach dem Wachstum

der Hälfte einer Lage. Damit oszilliert die RHEED-Intensität während des Lagenwachstums. Eine Periode der RHEED-Intensität entspricht dem Wachstum einer Monolage. Eine Dämpfung der Oszillationen entsteht, wenn das Wachstum der darauffolgenden Lage begonnen wird, bevor die vorherige Lage komplettiert wurde [139].

Für die Analyse des Wachstums über RHEED-Intensitätsoszillationen muss zwischen den durch den Beugungsprozess verursachten und den durch das Wachstum hervorgerufenen Effekten unterschieden werden [108]. Außerdem müssen die sich während des Wachstums verändernden Beugungsbedingungen berücksichtigt werden. Teilweise wird das Verhalten der Oszillationen verursacht durch eine Überlagerung von verschiedenen Beugungsprozessen [140]. Bei der experimentellen Beobachtung von RHEED-Intensitätsoszillationen können daher, bedingt durch den Beugungsprozess, u. a. eine Phasenverschiebung der Oszillationen, eine Verdopplung der Oszillationsperiode sowie eine Variation der Amplitude der Oszillationen auftreten [141].

Im Folgenden wird ein Überblick über verschiedene theoretische *Modelle zur Beschreibung von RHEED-Intensitätsoszillationen* gegeben. Anschließend wird auf *Untersuchungen von Wachstumsprozessen mit RHEED-Oszillationen* eingegangen.

Modelle zur Beschreibung der RHEED-Intensitätsoszillationen

Es gibt verschiedene theoretische Modelle zur Erklärung der RHEED-Intensitätsoszillationen [108]. Die Modelle basieren auf der Veränderung der Oberfläche während des zweidimensionalen Lagenwachstums [140]. Im Folgenden wird auf das *kinematische Modell*, das *Edge-Scattering-Modell* und auf das *Top-Layer-Interference-Modell* eingegangen.

Kinematisches Modell

Das *kinematische Modell* beruht auf dem Ansatz der Überlagerung von Einfachstreuprozessen an den verschiedenen Niveaus der Oberfläche. Da die Form der RHEED-Reflexe durch die Verteilung der Stufen an der Oberfläche bestimmt wird [142], entstehen die Oszillationen beim Lagenwachstum durch Interferenz der an den Niveaus der sich verändernden Oberfläche gestreuten RHEED-Strahlen [143].

Beim zweidimensionalen Lagenwachstum geht man von einem aus zwei Niveaus bestehenden System aus, bei dem auf dem unteren Niveau Cluster der Höhe d aufwachsen [113]. Für die Oberflächenbedeckung der beiden Niveaus gilt: $\theta_1 = \theta$ und $\theta_2 = 1 - \theta$. Die RHEED-Intensität der gebeugten Strahlung ist in diesem Modell gegeben durch [144]:

$$I(\vec{S}) = \left[\Theta^2 + (1 - \theta)^2 + 2\theta(1 - \theta \cos(S_z d)) \right] 2\pi\delta(S_x) + 2C'_{ii}(S_x)(1 - \cos(S_z d)) \quad (1.21)$$

Dabei gelten folgende Beziehungen für den (0,0)-Reflex:

$$S_x = k_0 (\cos \theta_f - \cos \theta_i) \quad (1.22)$$

$$S_z = k_0 (\sin \theta_f + \sin \theta_i) \approx k_0 (\theta_f + \theta_i) \quad (1.23)$$

mit k_0 als Betrag des Wellenvektors der einfallenden Elektronen sowie den Winkeln θ_i und θ_f der einfallenden bzw. gebeugten Strahlen. Der Term $C'_{ii}(S_x)$ ist die Fouriertransformierte der reduzierten Korrelationsfunktion $C'_{ii}(x)$ zwischen zwei Atomen derselben Ebene. Die Korrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, zwei Streuzentren auf derselben Ebene im Abstand x zu finden. Diese besteht aus zwei Anteilen: aus einer fallenden Funktion, die

durch die von den Stufen verursachte Unordnung auf der Oberfläche bedingt ist, und einem konstanten Anteil, der dem Grenzwert für weit entfernten Stufen entspricht. $C''_{ii}(x)$ ist um den konstanten Anteil reduziert. Die Fouriertransformierte und damit die gestreute Intensität besteht dementsprechend aus einem δ -Peak (in der Realität aufgeweitet durch nicht ideale Messinstrumente und Kristalle) sowie einen breiten Reflex, der durch die Stufen bedingt ist.

Die Intensität der RHEED-Reflexe ist nach Gleichung 1.21 abhängig von der Oberflächenbedeckung θ und über S_z vom Einfallswinkel der Strahlung. Man unterscheidet abhängig vom Einfallswinkel zwischen gleichphasigen *Bragg*- und gegenphasigen *off-Bragg*-Beugungsbedingungen, je nachdem, ob $S_z d = 2n\pi$ oder $S_z d = (n + \frac{1}{2})\pi$ gilt. Bei exakt gleichphasiger Beugungsbedingung ist die Beugung unabhängig von den an der Oberfläche befindlichen Stufen und die gebeugte Intensität besteht nur aus dem zentralen Peak. Wenn die Elektronen in einem Einfallswinkel mit exakt gültiger *off-Bragg*-Bedingung gebeugt werden, ist die Beugung maximal abhängig von der Verteilung der Stufen an der Oberfläche. Für Beugungsbedingungen, die eine Mischung der beiden Grenzfälle darstellen, tritt eine Überlagerung der beiden Effekte auf und die Intensität des Beugungsmusters ist nur teilweise abhängig von der Verteilung der Cluster auf der Oberfläche. Ist die Beugung abhängig von der Verteilung der Stufen an der Oberfläche, ergibt sich nach 1.21 bei einer Bedeckung der Oberfläche von $\theta = 0,5$ ein Maximum bzw. bei einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche ein Maximum in der Intensität der RHEED-Reflexe und damit ergeben sich beim zweidimensionalen Lagenwachstum Oszillationen der Intensität, deren Periode mit der Wachstumszeit einer Lage verknüpft ist.

Das *kinematische Modell* beschreibt einige Eigenschaften der RHEED-Intensitätsoszillationen korrekt, andere Phänomene, wie die Phasenverschiebung der Oszillationen oder die Verdopplung der Frequenz, sind mit dem Modell nicht zu erklären. Das Modell eignet sich nicht zur generellen Beschreibung von Oszillationen der RHEED-Intensität. Da im *kinematischen Modell* nur Einfachstreuprozesse zwischen den Terrassen berücksichtigt, aber Mehrfachstreuprozesse innerhalb der Terrassen vernachlässigt werden, liefert das Modell für große Terrassen die zutreffendere Beschreibung der RHEED-Intensitätsoszillationen [113]. Wenn die Beugungsbedingungen so gewählt werden, dass Einzelstreuprozesse dominieren, kann das Modell zur Beschreibung spezieller Effekte eingesetzt werden [140].

Edge-Scattering-Modell

Im *Edge-Scattering-Modell* wird der Beugungsprozess als multipler Streuprozess betrachtet [145]. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die RHEED-Intensitätsoszillationen aus zwei Anteilen zusammensetzen, einem elastischen Anteil und einem diffusen Anteil, der proportional zur Dichte der Stufen an der Oberfläche ist [108]. Die Variationen in der Intensität werden hauptsächlich durch die periodische Variation des diffus gestreuten Anteils verursacht [140]. Der Zusammenhang zwischen der Stufendichte an der Oberfläche und der Variation des direkt gespiegelten Strahls beim RHEED wurde zum einen experimentell in [146, 147] über STM-Messungen (*Scanning Tunneling Microscopy*) beobachtet und zum anderen mittels *Monte-Carlo*-Simulationen reproduziert (vgl. z. B. [148, 149]).

Nach [150] ist die Stufendichte L beim Lagenwachstum abhängig von der Oberflächenbedeckung θ und gegeben durch:

$$L = (1 - \theta) \sqrt{-4\pi N_n \ln(1 - \theta)} \quad (1.24)$$

Dabei bedeutet N_n die Anzahl an zweidimensionalen Inseln, die auf der Oberfläche gleichzeitig wachsen. Damit oszilliert die Stufendichte zwischen dem Minimum $L_{\min} = 0$ und dem Maximum

$$L_{\max} = \sqrt{2\pi} \exp(-0,5) N_n^{\frac{1}{2}} \quad (1.25)$$

Dabei fällt auf, dass die Amplitude der Oszillationen nur über N_n abhängig von den experimentellen Parametern, insbesondere der Wachstumstemperatur und Depositionsrate sowie den Materialkonstanten, ist [151].

Über das *Edges-Scattering*-Modell lassen sich einige durch den Beugungsprozess bedingte Effekte, wie Frequenzverdopplung oder Phasenverschiebung der Oszillationen, erklären. Die RHEED-Intensitätsoszillationen entstehen durch Überlagerung der verschiedenen Beugungsprozesse. Abhängig von den experimentellen Bedingungen ändert sich das Verhältnis der Beiträge der verschiedenen Beugungsprozesse zur RHEED-Intensität und damit das Verhalten der RHEED-Intensitätsoszillationen [145]. Bei gegenphasigen Beugungsbedingungen dominiert der kinematische Anteil, was zu einem Minimum in der Beugungsintensität bei halber Oberflächenbedeckung führt. Bei gleichphasigen Beugungsbedingungen verursacht nur der diffuse Anteil eine Änderung der Intensität. Das Maximum der RHEED-Intensitätsoszillationen tritt dann bei maximaler Stufendichte, also bei halber Bedeckung der Oberfläche auf. Die beobachteten Effekte lassen sich somit über einen Wechsel in der Dominanz der Beugungsprozesse erklären [108].

Auch die Phasenverschiebungen, die zwischen den Oszillationen des (0,0)- und des (0,-1)- bzw. (0,1)-Beugungsreflexes auftreten können, lassen sich so erklären, da für die einzelnen Reflexe unterschiedliche Beugungsbedingungen vorliegen und somit für das Verhalten der jeweiligen Intensitäten unterschiedliche Beugungsprozesse dominierend sein können. Andere Effekte, wie die Dämpfung der Oszillationen und die Erholung der RHEED-Intensität nach Abschluss des Wachstums, lassen sich dem Wachstumsprozess selbst zuordnen und können zu dessen Untersuchung eingesetzt werden [140].

Top-Layer-Interference-Modell

Es existieren verschiedene Ansätze zur Beschreibung von RHEED-Intensitätsoszillationen, die auf der dynamischen Streutheorie unter Verwendung von Vereinfachungen basieren. Ein Modell, das trotz der Vereinfachungen einige Phänomene der Oszillationen korrekt beschreibt, ist das *Top-Layer-Interference*-Modell [108].

In diesem Modell wird das dreidimensionale Kristallgitter als eindimensionale Anordnung von Gitterebenen parallel zur Oberfläche betrachtet (*one-beam condition*). Damit ergibt sich ein eindimensionales Kristallpotential in senkrechter Richtung zur Oberfläche. Für jede komplette Monolage wird ein konstantes Potential angesetzt. Außerdem wird für das Potential V_n der aufwachsenden n -ten Lage von folgender Proportionalität zur Oberflächenbedeckung ausgegangen [152]:

$$V_n = \theta_n V_0 \quad (1.26)$$

Dabei steht V_0 für das gemittelte Kristallpotential des Substrats sowie der komplett aufgewachsenen Monolagen. Die Veränderung in der Intensität des direkt gespiegelten Strahls wird nun hervorgerufen durch die dynamische Änderung des Potentials während des Wachstums. Für das vereinfachte Potential lässt sich die Reflektivität des direkt gespiegelten Strahls analytisch berechnen (vgl. [152]).

Insbesondere die Phasenverschiebung der Oszillationen und die Frequenzverdopplung lassen sich in dem *Top-Layer-Interference*-Modell anschaulich über die Betrachtung der Phasendifferenz der interferierenden Elektronenstrahlen erklären [108]. Der Sachverhalt ist in Abbildung 1.23 dargestellt.

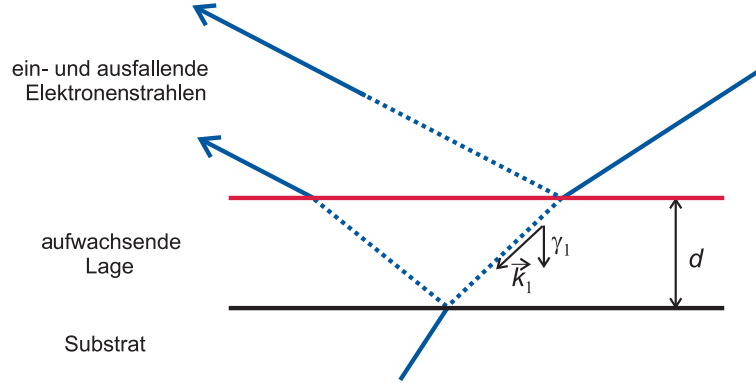


Abbildung 1.23: *Top-Layer-Interference*-Modell: Darstellung der Interferenz von Elektronenstrahlen an den Oberflächen der unteren und oberen Lage beim Lagenwachstum. Phasendifferenz entsteht durch den Gangunterschied der beiden Elektronenstrahlen (gestrichelt dargestellt) und entspricht dem Wert $2\gamma_1 d$. γ_1 repräsentiert den Impulsübertrag im Zusammenhang mit der Beugung des direkt gespiegelten Strahls (angelehnt an [108, 152]).

Durch den Gangunterschied der Elektronenstrahlen, die an der oberen und unteren Oberfläche reflektiert werden, entsteht eine Phasendifferenz. Diese beträgt $\Delta\phi = 2\gamma_1 d$. Dabei steht γ_1 für den Impulsübertrag im Zusammenhang mit der Beugung des direkt gespiegelten Strahls. Die Phasendifferenz ist abhängig vom Eintrittswinkel und über das Potential V_1 der aufwachsenden Lage mit der Oberflächenbedeckung verknüpft. Die Formel für γ_1 lautet [108]:

$$\gamma_1 = \sqrt{k_s^2 + \frac{2me}{\hbar^2} V_1} \quad (1.27)$$

Dabei bedeutet k_s die Komponente des einfallenden Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche, m steht für die Elektronenmasse und e repräsentiert die Elementarladung der Elektronen. Die Größe \hbar ist das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch 2π . In Abhängigkeit der Dicke der Lage, des Einfallswinkels des Elektronenstrahls und des Kristallpotentials kann die Phasenverschiebung während des Wachstums einer Lage ($0 \leq \theta_n \leq 1$) mehrfach und zu unterschiedlichen Zeitpunkten die *gleichphasige* Bedingung der Beugung ($\Delta\phi = 2\pi n$) erfüllen und so zu lokalen Maxima in der Intensität des direkt gespiegelten Strahls führen. Somit lassen sich die Phasenverschiebung und das Auftreten der Frequenzverdopplung erklären [108].

Untersuchung von Wachstumsprozessen mit RHEED-Oszillationen

Zum einen zeigen Oszillationen der RHEED-Intensität mit ihrem Auftreten eine hohe strukturelle Qualität der aufwachsenden Schicht an, da sie durch den Wachstumsprozess des zweidimensionalen Lagenwachstums verursacht werden [140]. Zum anderen können Effekte in der Veränderung der RHEED-Intensität, die durch Vorgänge beim Wachstum bedingt sind, zur Untersuchung des Wachstumsprozesses eingesetzt werden. Im Folgenden wird auf die *Bestimmung der Wachstumsrate*, auf die *Untersuchung der Wachstumsart* sowie auf die Beobachtung der *Erholung der Oberflächenqualität und Wachstumsmanipulation* eingegangen.

Bestimmung der Wachstumsrate

Die Hauptanwendung der RHEED-Intensitätsoszillationen besteht in der *Bestimmung der Wachstumsrate* über deren Periodendauer, die beim zweidimensionalen Lagenwachstum direkt mit der Wachstumszeit einer Monolage verknüpft ist (vgl. z. B. [138]). Da die Phase der Oszillationen nicht direkt der Bedeckung der Lage zugeordnet werden kann und von den Beugungs- (Einfallswinkel- und Azimutwinkel-) winkeln [141] und den Wachstumsbedingungen [108] abhängig ist, kann die Auswertung nicht anhand der ersten, sondern muss anhand der nachfolgenden Oszillationen erfolgen. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Oszillationen nicht notwendigerweise symmetrisch sind (vgl. z. B. [120]). Somit muss die Bestimmung der Periodendauer über die Auswertung der Zeitdifferenz von zwei aufeinanderfolgenden Minima bzw. Maxima erfolgen.

Bei der Aufnahme der Oszillationen während des Wachstums muss auf geeignete und konstante Beugungsbedingungen (z. B. Vermeidung einer Frequenzverdopplung) geachtet werden [140]. Da die Amplitude der Oszillationen bei maximaler Reflektivität besonders groß ist, ist es nach [45] sinnvoll, vor Beginn der RHEED-Untersuchungen eine maximale Intensität für den Reflex des direkt gespiegelten Strahls über den Einfallswinkel des RHEED-Strahls mittels der Anpassung des Neigungswinkels des Substrats einzustellen.

Eine Messung von RHEED-Intensitätsoszillationen ist auch über eine Messung der Verschiebung des direkt gespiegelten Strahls in Bezug auf die Schattenkante (vgl. z. B. [120]) oder über den Abstand zwischen den Reflexen, der mit der Gitterkonstante innerhalb der Schichtebene verknüpft ist, möglich [84, 153]. Die Überwachung des Wachstumsprozesses mittels RHEED-Intensitätsoszillationen ist meist nicht über die komplette Wachstumszeit möglich. Einen Anhaltspunkt für eine hohe Wachstumsqualität liefern ca. 40 bis 60 beobachtbare Oszillationen [108].

Untersuchung der Wachstumsart

Das Verhalten der RHEED-Intensität kann für die *Untersuchung der Wachstumsart* eingesetzt werden. Treten RHEED-Intensitätsoszillationen auf, findet das Schichtwachstum in Form von zweidimensionalem Lagenwachstum statt. Für die Dämpfung bzw. das Nicht-Auftreten von Oszillationen der RHEED-Intensität kommen zwei Möglichkeiten in Frage, zum einen das Auftreten bzw. der Übergang zum dreidimensionalen Inselwachstum und zum anderen das Auftreten bzw. der Übergang zum zweidimensionalen Stufenwachstum.

Beim Übergang vom zweidimensionalen Lagenwachstum zum dreidimensionalen Inselwachstum nimmt die Rauigkeit der Oberfläche durch die Bildung dreidimensionaler Inseln zu. Die Zunahme der Rauigkeit verursacht eine Dämpfung der Oszillationen. Der Wechsel des Wachstumsmodus wird durch einen starken Abfall der Intensität des RHEED-Reflexes des direkt gespiegelten Strahls angezeigt. Gleichzeitig entsteht im RHEED-Beugungsbild das punktförmige Transmissionsmuster. Die Identifikation von 3D-Inselwachstum ist entscheidend, da dieses oft mit einer Verschlechterung der Eigenschaften der Schicht verbunden ist. Beim Wachstum von Quantentopfstrukturen aus $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ wurde eine Korrelation zwischen dem im RHEED beobachteten Übergang der Wachstumsart zum 3D-Inselwachstum und einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften beobachtet [154].

Beim Übergang vom zweidimensionalen Lagen- zum zweidimensionalen Stufenwachstum ist ebenfalls ein Verschwinden der RHEED-Intensitätsoszillationen zu beobachten. In Abbildung 1.24 sind schematisch die Bewegungen der Einheiten beim Stufen- bzw. 2D-Lagenwachs-

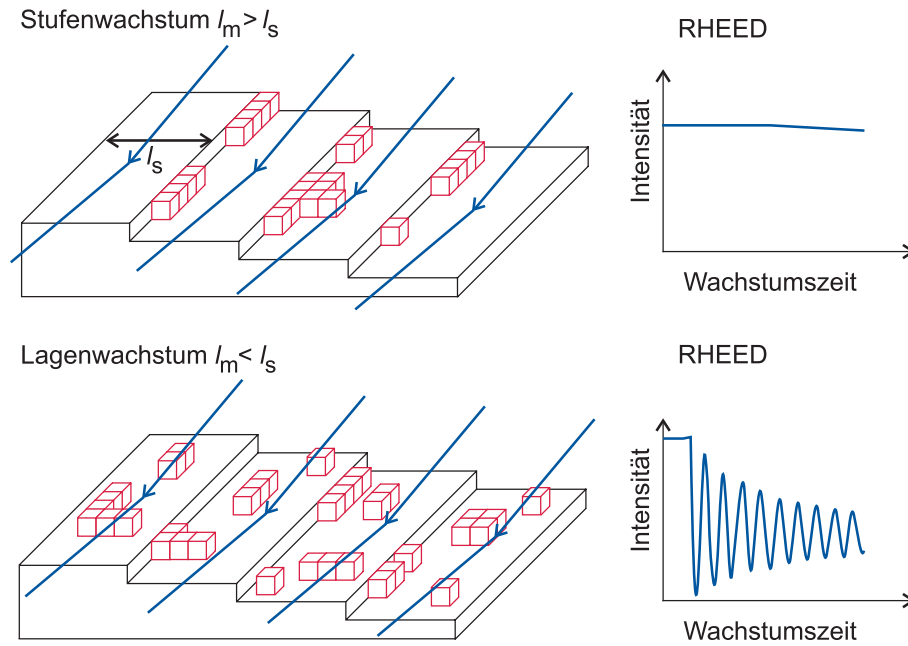


Abbildung 1.24: Schematische Gegenüberstellung der Bewegung der Einheiten auf der Oberfläche ((a) und (c)) sowie resultierende Intensitätsverläufe des RHEED ((b) und (d)) während des Wachstums auf *vicinalen* Oberflächen. Wird die Migrationslänge l_m größer als die Breite der Stufen l_s , findet Stufenwachstum statt. Gilt ($l_m < l_s$), wächst die Schicht im zweidimensionalen Lagenwachstum auf. RHEED-Intensitätsoszillationen sind nur beim zweidimensionalen Lagenwachstum zu beobachten.

tum an der Oberfläche ((a) und (c)) sowie die resultierenden Verläufe der RHEED-Intensität ((b) und (d)) des direkt gespiegelten Strahls dargestellt [140]. Die Oberfläche der Substrate weist einen leichten Fehlschnittwinkel auf. Dadurch ergeben sich an der Oberfläche Terrassen der Breite l_s . Ist die Migrationslänge l_m der Spezies an der Oberfläche größer als die Terrassenbreite, findet Stufenwachstum statt. Ist hingegen die Migrationslänge der Spezies kleiner als die Terrassenbreite, findet Lagenwachstum statt. Nur während des Vorgangs des Lagenwachstums sind RHEED-Intensitätsoszillationen zu beobachten [155].

Wird, wie bei der gepulsten Laserdeposition, das Material diskontinuierlich auf die Oberfläche aufgebracht, ergibt sich beim Stufenwachstum ein anderer Verlauf der Intensität des direkt gespiegelten Strahls als in Abbildung 1.24 (b) dargestellt [156]. Im Anschluss an das Aufbringen des Materials durch den Laserimpuls sinkt die Intensität aufgrund des momentanen Anstiegs der Oberflächenrauigkeit ab. Hat das Material auf der Oberfläche genügend Zeit, bis an die Stufenkanten zu diffundieren, steigt die RHEED-Intensität durch die Reduzierung der Rauigkeit an der Oberfläche langsam wieder an. Sie erreicht ihren ursprünglichen Wert, falls die Oberflächengüte während des Stufenwachstums erhalten bleibt. Die RHEED-Intensität des direkt gespiegelten Strahls besteht in diesem Fall während des Stufenwachstums aus einem konstanten Verlauf, der von einer äquidistanten Abfolge von Intensitätsabsenkungen unterbrochen ist.

Erholung der Oberflächengüte und Wachstumsmanipulation

Das Wechselspiel zwischen Vorhandensein und Nichtvorhandensein von RHEED-Intensitätsoszillationen kann für die Untersuchung der *Erholung der Oberflächengüte* und zur Bestimmung der Parameter der Oberflächendiffusion der Materialeinheiten benutzt werden [155].

Der Wiederanstieg der RHEED-Intensität des direkt gespiegelten Strahls im Anschluss an eine Unterbrechung des Schichtwachstums kann Rückschlüsse über die *Erholung der Oberflächengüte* liefern. Voraussetzung dafür ist, dass geeignete Beugungsbedingungen für das RHEED ausgewählt werden, sodass ein Anstieg der Intensität mit der Oberflächengüte korreliert. Beim zweidimensionalen Lagenwachstum bedeutet dies, dass die Beugungsbedingungen derart eingestellt werden, dass die maximale Amplitude der Oszillationen zum Zeitpunkt einer vollständigen Lage erreicht wird (vgl. [140]). Die Erholung erfolgt in zwei Abschnitten mit zwei temperaturabhängigen Zeitkonstanten [157]. Der Anstieg der RHEED-Intensität erfolgt dabei in folgender Form:

$$I_{\text{ds}} = A_0 - A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (1.28)$$

Dabei repräsentiert die Größe A_0 die Intensität des direkt gespiegelten Strahls vor Beginn des Wachstums. Die Größen A_1 bzw. A_2 sind Konstanten und τ_1 und τ_2 stehen für die Zeitkonstante des schnellen bzw. langsamen Erholungsprozesses [140]. In [156] wurde bei der Untersuchung des Stufenwachstums von SrTiO_3 mittels gepulster Laserdeposition der schnellere Prozess der Bildung von kleinen instabilen Inseln auf den Stufen zugeordnet. Der langsamere Prozess konnte dem Aufbrechen von Inseln sowie der Wanderung der Materialeinheiten zu den Stufenkanten zugeordnet werden.

In [158] wird ausgehend von der Beobachtung der Oberflächenerholung eine systematische Unterbrechung des Wachstums zur Verbesserung der Qualität der Schichten und Grenzflächen vorgeschlagen und erfolgreich durchgeführt. Bei der gepulsten Laserdeposition wurde die Idee der Wachstumsmanipulation zu der Technik der *Pulsed Laser Interval Deposition* (PLID) weiterentwickelt [159].

Die Entwicklung wurde möglich durch den Einsatz eines *in-situ* RHEED-Systems, mit dessen Hilfe zum einen die genaue Anzahl an Laserimpulsen bestimmt werden kann, die notwendig sind, um exakt eine Monolage an Material aufzubringen, und zum anderen eine Bestimmung der Zeitkonstanten für die Erholung der Oberfläche möglich ist. Dadurch kann der Wachstumsprozess in zwei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase wird mit hoher Wachstumsgeschwindigkeit, d. h. hoher Wiederholfrequenz des Lasers, exakt die Menge an Material aufgebracht, die benötigt wird, um eine komplette Monolage zu deponieren. Aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeit bleibt in dieser Phase die Übersättigung erhalten und die Anlagerung von deponiertem Material außerhalb der Monolage wird minimiert. In der zweiten Phase, in der keine Deposition stattfindet, kann sich das deponierte Material reorganisieren und durch Rekristallisation anordnen. Mit dieser Technik ist es möglich, unter Wachstumsbedingungen, in denen normalerweise dreidimensionales Wachstum stattfindet, zweidimensionales Wachstum zu erreichen (vgl. z. B. [88]).

1.3.2 Verfahren zur elektrischen Charakterisierung

Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Schichten ist über Widerstandsmessungen in Kombination mit *Hall*-Effekt-Messungen möglich. Aus den Widerstandsmessungen lassen sich die materialspezifischen Kenngrößen *spezifischer Widerstand* ρ und *spezifische Leitfähigkeit* σ bestimmen (vgl. z. B. [160]). In Kombination mit den *Hall*-Effekt-Messungen sind zusätzlich die materialspezifischen Kenngrößen der Ladungsträgerdichte n und der Beweg-

lichkeit μ der Ladungsträger ableitbar. Für die Messungen müssen die Schichten elektrisch kontaktiert werden. Je nach Material der Schicht kann eine Untersuchung der elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld sinnvoll sein.

Im Anhang C.2 wird auf die *Messung des spezifischen Widerstands* und auf den *Hall-Effekt*⁸ sowie die Bestimmung der *Kenngößen* für strukturierte Proben mit bekannten Abmessungen eingegangen (vgl. z. B. auch [162]). Außerdem werden das Prinzip der *Van-der-Pauw-Messungen* für unstrukturierte Proben sowie die Ableitung der *Kenngößen* erläutert (vgl. [163, 164]).

1.3.3 Verfahren zur magnetischen Charakterisierung

Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Schichten erfolgt über die Untersuchung der physikalischen Größe der Magnetisierung, die die Auswirkung auf die magnetische Flussdichte beim Durchdringen des Materials kennzeichnet. In dieser Arbeit wurden zum einen *SQUID-Magnetometer-Messungen*⁹ zur Aufnahme von Magnetisierungskurven eingesetzt, zum anderen wurden MOKE-(Magneto-optischer-Kerr-Effekt-)Messungen zur Untersuchung bzw. Abbildung der Struktur und Anordnung der magnetischen Domänen verwendet.

Im Anhang C.3 werden die *Verfahren zur magnetischen Charakterisierung* erläutert. Zunächst wird ein Überblick über Definitionen und relevante magnetische Größen gegeben (vgl. Abschnitt C.3.1). Anschließend wird im Abschnitt C.3.2 auf die Funktionsweise der *SQUID-Magnetometer-Messungen* eingegangen (vgl. [166]). Die Funktionsweise und das Messprinzip der MOKE-Messungen sind im Anhang im Abschnitt C.3.3 beschrieben (vgl. auch [167]).

⁸Der klassische *Hall-Effekt* wurde im Jahre 1879 von *Edwin Herbert Hall* durch Untersuchungen an einem stromdurchflossenen dünnen Goldstreifen unter Einwirkung eines Magnetfeldes entdeckt [161].

⁹Kernstück des Messsystems zur Bestimmung der Magnetisierung ist das SQUID-Magnetometer. Die Abkürzung SQUID steht für *superconducting quantum interference device*. SQUIDs bestehen aus einem supraleitenden Ring, der an ein oder zwei Stellen von einem *Josephson-Kontakt* unterbrochen ist. Für ausführliche Informationen über SQUIDs und deren Funktionsweise sei an dieser Stelle auf [165] verwiesen.

Kapitel 2

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die für das Wachstum und die Charakterisierung der Schichten erforderlichen experimentellen Grundlagen erläutert. Zunächst wird die *in-situ* RHEED-PLD-Anlage, mit der die Schichten und Multilagen gewachsen werden, beschrieben. Daran anschließend werden die Messanordnungen, die für die Charakterisierungsmessungen verwendet werden, erläutert.

2.1 *In-situ* RHEED-PLD-Anlage

Die in dieser Arbeit eingesetzte PLD-Anlage basiert auf Arbeiten von M. Schilling [168]. Zur besseren Kontrolle des Wachstums ist die Anlage mit einem *in-situ* Hochdruck-RHEED ausgestattet, dessen Prinzip von einer Arbeitsgruppe an der Universität in Twente entwickelt wurde [169]. Die Kombination unserer PLD-Anlage mit der *in-situ* RHEED-Anordnung zum Wachstum einzelner Schichten wurde von M. Karger durchgeführt [120] und am homoepitaktischen Wachstum von SrTiO_3 auf SrTiO_3 in Betrieb genommen [170].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Hinblick auf das Wachstum von Supergittern und Mehrlagenbauelementen das *in-situ* RHEED-PLD-System weiterentwickelt. Dabei wurde die Einsatzmöglichkeit der *in-situ* RHEED-Charakterisierung beim Multilagenwachstum realisiert. Bei der Weiterentwicklung wurde Wert auf die Prozessstabilität sowie die Automatisierung der Prozesssteuerung gelegt. Insbesondere wurden nachfolgende Punkte bearbeitet, um das Wachstum qualitativ hochwertiger oxidischer Multilagen zu ermöglichen:¹

- kompletter Wiederaufbau und Erneuerung von Teilen der Anlage
- Neuausrichtung und -justierung der Anlage inklusive Neuberechnung und -einstellung der Laserspotgröße
- Implementation eines Programmes zur automatisierten Anlagensteuerung (vgl. [171])
- Konzeption, Entwicklung und Realisierung eines neuartigen Targetwechslers, welcher das Wachstum von Multilagen mit Verwendung der *in-situ* RHEED-Charakterisierung ermöglicht (vgl. Abschnitt 2.1.6 ab Seite 67)

¹Für Informationen vergleiche auch [171–178]

- Überarbeitung der Mechanik der Substratverstellung zur Gewährleistung der Funktion bei hohen Temperaturen im Hochvakuum²
- Erneuerung der Sauerstoffregelung inklusive der Bereichserweiterung des einsetzbaren Sauerstoffhintergrunddruckes für Drücke bis 50 Pa bei Einsatzmöglichkeit der *in-situ* RHEED-Charakterisierung

Im Folgenden wird der Aufbau unserer *in-situ* RHEED-PLD-Anlage mit den wichtigen Parametern und Besonderheiten beschrieben. Außerdem wird auf die Konstruktion des Targetwechslers sowie auf weitere im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Verbesserungen an der Anlage eingegangen. Besonderheiten bei Justierung und Schichtwachstum sind aufgeführt.

2.1.1 Grundlegender Aufbau

In Abbildung 2.1 ist der grundlegende Aufbau unserer *in-situ* RHEED-PLD-Anlage zum Wachstum der Schichten dargestellt. Diese besteht aus folgenden Komponenten: einem *Excimer*-Laser, einer Wachstumskammer mit angeschlossener Analytik für die *in-situ* RHEED-Charakterisierung sowie Sensoren, Geräten und Personal Computern zur Steuerung, Überwachung und Dokumentation des Prozesses bzw. zur Messdatenaufnahme.

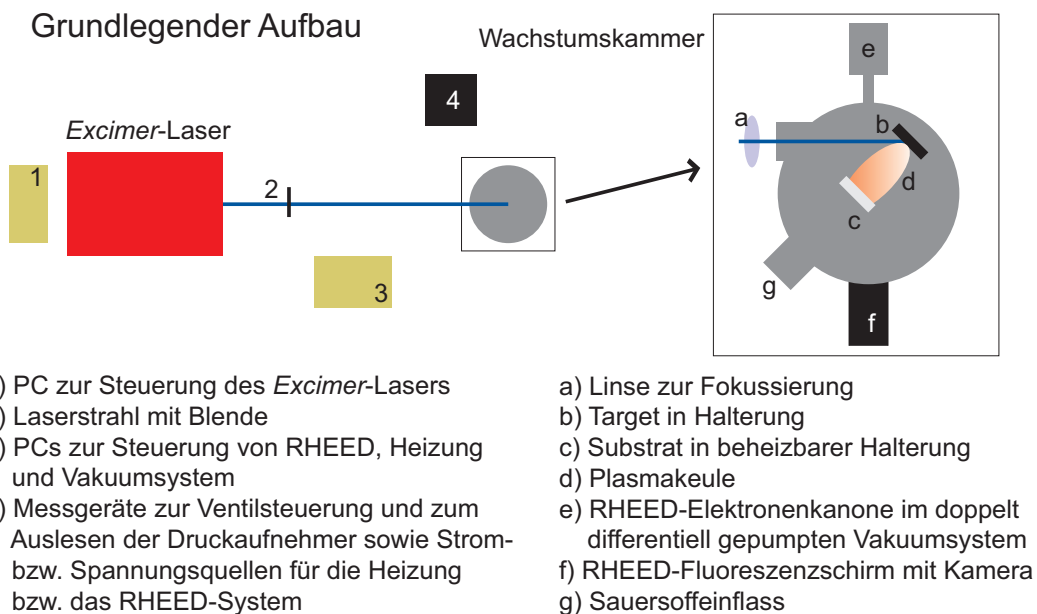


Abbildung 2.1: Grundlegender Aufbau des PLD-Systems mit *in-situ* RHEED-Charakterisierung

Das Schichtwachstum erfolgt nach dem Prinzip der gepulsten Laserdeposition (vgl. Abschnitt 1.2.2). Den Hauptbestandteil der Anlage bildet der Rezipient, in dem die Schichten und Multilagen gewachsen werden. Dort sind in geeigneten Halterungen die Targets und Substrate platziert. Mithilfe des *Excimer*-Lasers erfolgt die Verdampfung des Targetmaterials. Dafür wird ein Lichtpuls mittels geeigneter optischer Komponenten auf das Target innerhalb der Wachstumskammer fokussiert. Dadurch werden Teile des Materials verdampft. Es

²Erhöhung der Kraft durch Änderung des Übersetzungsverhältnisses des Getriebes, Gewichtsreduzierung, verbesserte Lagerung usw.

bildet sich eine Plasmawolke, aus der Material auf dem Substrat angelagert wird. Bei geeignetem Sauerstoffhintergrunddruck und entsprechenden Substrattemperaturen ist epitaktisches Wachstum möglich. Daher wird für den Wachstumsprozess im Rezipienten über eine Variation des Sauerstoffeinflusses ein konstanter Sauerstoffhintergrunddruck eingeregelt. Außerdem wird das Substrat mit einer Widerstandsheizung auf einer konstanten Temperatur gehalten. Druck und Temperatur werden über Sensoren kontrolliert.

Zur Charakterisierung ist der Rezipient mit einem System zur RHEED-Charakterisierung ausgestattet, bestehend aus einer Elektronenkanone, einem Fluoreszenzschirm und einer Steuerelektronik. Das Vakuumsystem des RHEED wird doppelt differentiell gepumpt und ermöglicht dadurch *in-situ* Messungen bei dem im Rezipienten herrschenden Depositionsdruck.

Die Zustandswechsel des Vakuumsystems, bestehend aus Rezipient und *in-situ* Hochdruck-RHEED, erfolgen automatisch. Mithilfe eines PC-Programms werden die Ventile entsprechend dem Druck, der im Rezipienten vorherrscht, gesteuert.

2.1.2 Excimer-Laser

Der Begriff **Excimer** stammt aus dem Englischen und setzt sich zusammen aus *excited dimer* [179]. Die Funktionsweise ist im Anhang D.2 beschrieben. Für ausführlichere Information über die Funktionsweise von *Excimer*-Lasern vergleiche z. B. [179]. Im Folgenden wird auf die *Parameter* und den *Betrieb* des verwendeten *Excimer*-Lasers eingegangen.

2.1.2.1 Parameter

Als Laser zum Verdampfen des Targetmaterials kommt ein KrF-*Excimer*-Laser der Herstellerfirma *Lambda Physik* zum Einsatz. Die Typenbezeichnung lautet: *LPX300iCC* [180]. Als Lasergas wird eine Mischung aus 0,083Vol% Fluor, 2,222Vol% Krypton sowie dem übrigen Anteil aus Neon als Puffergas verwendet. Für die Gase sind Mindestreinheiten von 99,995 % erforderlich. Der Druck im Gasreservoir des Lasers beträgt ca. 3600 mbar.

Die Wellenlänge des emittierten Laserlichts beträgt $\lambda = 248 \text{ nm}$. Es können Lichtpulse mit einer Dauer von $\tau \approx 25 \text{ ns}$ und einer maximalen Wiederholrate von $f = 10 \text{ Hz}$ emittiert werden. Das Anlegen von Hochspannungspulsen zwischen 15,8 kV und 23 kV für die Hochdruckgasentladung ermöglicht eine maximale Laserenergie von bis zu $E = 1120 \text{ mJ}$.³

2.1.2.2 Betrieb

Der Betrieb⁴ des Laser erfolgt PC-gesteuert. Dafür kommen zwei PCs zum Einsatz. Ein PC ist mit einer DOS-basierten Software von *Lambda Physik* ausgestattet, die eine direkte Steuerung des Lasers ermöglicht. Des Weiteren hat diese Software einen Modus für die Fernsteuerung, die einer Software auf einem zweiten PC, die in *LabWindows* programmiert ist, die automatische Steuerung mittels grafischer Benutzeroberfläche des *Excimer* Lasers ermöglicht [181].

Diese Software ist angepasst an die Anforderungen des Prozesses der Dünnschichtherstellung [181]. Spezielle Anforderungen sind z. B. die Technik der Intervalldeposition, die Deposition bei niedrigen Frequenzen oder die Einregelung der Energiedichte vor Beginn der

³Dieser Wert wurde mit dem internen Energiemonitor im Anschluss an eine Neubefüllung gemessen.

⁴Während des Betriebs des Laser ist die Verwendung von Kühlwasser erforderlich, um Wärme abzuführen. Außerdem ist ca. alle zwei Wochen ein Neubefüllung mit Lasergas notwendig.

Deposition. Außerdem ermöglicht die Software die Speicherung der Prozessparameter in einer auf *MySQL* basierenden relationalen Datenbank, in der alle wichtigen Parameter ab Eingang des Substratmaterials gespeichert werden.

2.1.3 Strahlengang

Der Strahlengang erstreckt sich von dem Fenster, aus dem die Strahlung aus dem Gasreservoir des Lasers austritt, bis hin zur Targetoberfläche. Folgende Punkte müssen bei der Verdampfung des Targetmaterials mittels Laserpulsen in Bezug auf die Strahlführung beachtet werden:

1. Um einen gleichmäßigen Materialabtrag vom Target zu gewährleisten, muss der Bereich des Targets, der ablatiert wird, von dem Laserlicht auf der kompletten Fläche mit der gleichen Energiedichte bestrahlt werden. Zum einen ist die Energiedichte des Laserstrahls, der den *Excimer*-Laser verlässt, an den Rändern geringer als in der Mitte, zum anderen verliert das Laserlicht an Parallelität auf der Strecke Laser - Target. Daher muss mit Hilfe einer Blende der Bereich mit gleichmäßiger Energiedichte aus dem Laserstrahl herausgeschnitten und mit Hilfe einer Linse auf die Targetoberfläche fokussiert werden. Die Parameter für die Abbildung müssen bestimmt werden.
2. Die Energiedichte des Lasers, die auf dem Target ankommt, muss ausreichend sein, um das Targetmaterial ablatieren zu können. Dies muss über einen geeigneten Vergrößerungsmaßstab bei der Abbildung berücksichtigt werden.
3. Um Kraterbildung zu vermeiden, rotieren die Targets während der Deposition. Daher sind Position und maximale Größe des Spots auf dem Target vorgegeben und müssen bei der Abbildung berücksichtigt werden.

2.1.3.1 Strahlprofil des *Excimer*-Lasers

Ausgangspunkt des Strahlengangs ist das Strahlprofil des *Excimer*-Lasers. Abbildung 2.2 zeigt das Strahlprofil nach der Justierung⁵ des *Excimer*-Lasers, aufgenommen (a) kurz nach dem Austritt aus dem Fenster des Gasreservoirs, (b) in ca. 30 cm Entfernung, (c) in 2,7 m Entfernung an der Position des Targets (ohne die Verwendung von optischen Elementen zur Abbildung) und (d) an der Position der Blende.

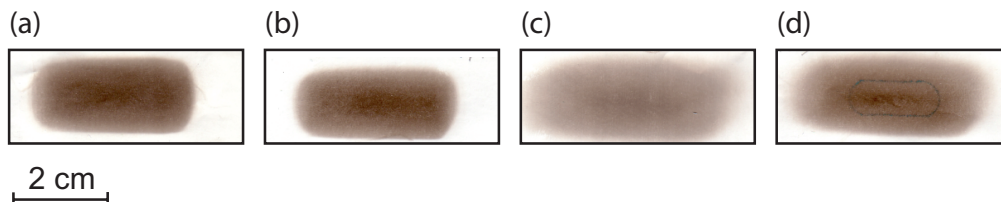


Abbildung 2.2: Strahlprofil des *Excimer*-Lasers, aufgenommen (a) kurz nach dem Austritt der Strahlung aus dem Fenster, (b) in ca 30 cm Entfernung, (c) in ca. 2,7 m Entfernung an der Position des Targets und (d) an der Position der Blende. Die Größe der Blendenöffnung ist markiert. Die Größe des Laserspots nach Austritt aus dem Laser beträgt ca. 3,2 cm * 1,5 cm.

⁵Die Justierung des Strahlprofils des *Excimer*-Lasers erfolgt über die Ausrichtung der Verkipfung der Spiegel mithilfe eines HeNe-Lasers (für ausführliche Informationen zu Justierung vgl. auch [172]).

Das Strahlprofil ist mithilfe von thermoaktivem Papier aufgenommen. Daher ist anhand der abgebildeten Profile keine quantitative Aussage möglich. Trotzdem ist deutlich zu erkennen, dass das Strahlprofil in der Mitte homogen ist und die Intensität zu den Rändern hin abfällt. Außerdem ist zu erkennen, dass die Parallelität mit zunehmender Entfernung vom Laser abnimmt und der Spot an den Rändern verwischt.

2.1.3.2 Größe der Blende

Durch die Verwendung einer Blende wird aus dem Strahlprofil des *Excimer*-Lasers der Bereich herausgeschnitten, auf dem die Intensität auf nicht weniger als 90 % des maximalen Wertes abgefallen ist [182].

Abbildung 2.2 (d) zeigt das Strahlprofil des *Excimer*-Lasers, aufgenommen an der Position der Blende. Größe und Form des Bereichs, der durch die Blende herausgeschnitten wird, sind in der Abbildung markiert. Die Blendenform besteht aus einem Rechteck, an das seitlich zwei Halbkreise angesetzt sind. Die Kantenlängen des Rechtecks betragen 8 mm*14 mm, die Radien der aufgesetzten Halbkreise jeweils 3 mm.

2.1.3.3 Position des Laserspots auf dem Target

Target und Substrat sind im Rezipienten gegenüberliegend in einem Abstand d_{TS} angebracht. Dabei ist die Normale der Targetoberfläche um den Winkel ϕ gegenüber der Einfallsrichtung des Laserstrahls verkippt (vgl. Abbildung 2.3 (a)).

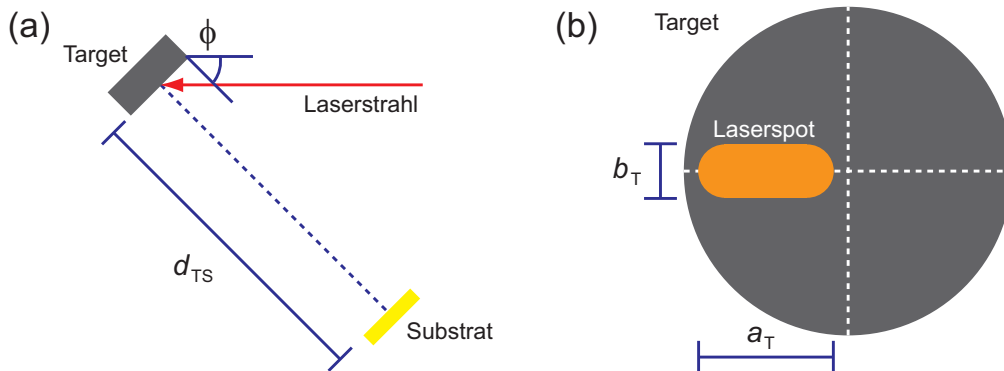


Abbildung 2.3: (a) Anordnung von Laserstrahl, Target und Substrat, (b) Position des Laserspots auf der Targetoberfläche

Abbildung 2.3 (b) zeigt die Position des Laserspots auf der Targetoberfläche. Da das Target während der Deposition rotiert, ist der Auftreffbereich auf eine Hälfte beschränkt. Der Spot muss möglichst groß und genügend weit entfernt vom Halter sein, um Verunreinigungen durch dessen Abtrag zu vermeiden. Insgesamt hat sich *9-Uhr-Position* als am günstigsten in Hinblick auf einen gleichmäßigen Abtrag des Targets und die Schichtqualität herausgestellt [168].

2.1.3.4 Vergrößerungsfaktor und Anordnung der optischen Komponenten

Einen Überblick über die Anordnung und die Positionen der optischen Komponenten zur Abbildung des Laserspots auf dem Target gibt Abbildung 2.4:

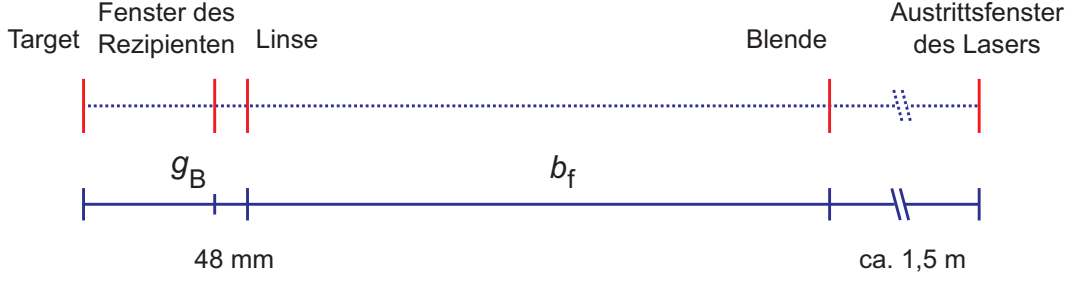


Abbildung 2.4: Anordnung der optischen Komponenten für den Strahlengang

Ausgangspunkt für die Berechnung sind die Abmessungen des Brennflecks auf dem Target. Diese betragen: $a_T = 5,33 \text{ mm}$ und $b_T = 3,13 \text{ mm}$. Bei der horizontalen Ausdehnung ist die Vergrößerung des Brennflecks durch die Verkippung des Targets um den Winkel ϕ berücksichtigt. Aus den Abmessungen der Blende und der Größe des Brennflecks ergibt sich folgender Vergrößerungsfaktor für die Abbildung:

$$\beta = \frac{B}{G} = 3,75 \quad (2.1)$$

Aus dem Vergrößerungsfaktor β lassen sich unter Verwendung der Linsengleichungen und der Brennweite der Linse aus den nachfolgenden Gleichungen die Bild- und die Gegenstandsweite und damit die Positionen von Blende und Linse ausrechnen:

$$b_f = (1 + \beta) \cdot f_L \quad (2.2)$$

$$g_B = \frac{b_f}{\beta} \quad (2.3)$$

Die genauen Zahlenwerte in Bezug auf unsere RHEED-PLD-Anlage sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

2.1.3.5 Energiedichte auf dem Target

Ausgangspunkt für die Bestimmung der Energiedichte auf der Oberfläche des Targets (ϵ_{Target}) ist die Energiedichte der Strahlung nach Austritt aus dem *Excimer*-Laser (ϵ_{Laser}). Die Energiedichten stehen über einen Faktor (f_E) miteinander in Beziehung:

$$\epsilon_{\text{Target}} = f_E \cdot \epsilon_{\text{Laser}} \quad (2.4)$$

Dieser Faktor setzt sich aus den Transmissionskoeffizienten (T) des Rezipientenfensters und der Linse, dem Abbildungsmaßstab (β), dem Einfluss des Winkels (ϕ), unter dem die Strahlung das Target trifft, sowie dem Verlust an Energie (L_{Energie}) auf dem Weg des Laserlichts zur Blende zusammen:

$$f_E = T_{\text{Linse}} \cdot T_{\text{Fenster}} \cdot \cos(\phi) \cdot \beta^2 \cdot L_{\text{Energie}} \quad (2.5)$$

Die Bestimmung der Energiedichte des *Excimer*-Lasers erfolgt über die Messung der Laserenergie mithilfe eines Energiemonitors der Firma *Sciencetech*. Dazu wird das Model S310 mit pyroelektrischem Detektor am Ausgang des Laserfensters positioniert. Mithilfe einer kreisförmigen Blende wird die bestrahlte Fläche auf einen halben Quadratzentimeter eingegrenzt.

Zur Anzeige der Energiedichte wird der Faktor f_E im Energiemonitor als *Attenuation-Faktor* f_{Att} gespeichert. Die Geometrie der Blende wird dabei über einen Faktor der Größe zwei berücksichtigt.

Die Zahlenwerte zur Berechnung des Faktors f_E für den Aufbau unserer RHEED-PLD-Anlage sind in 2.1 angegeben. Damit sind Energiedichten auf dem Target von bis zu ca. $2125 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ möglich.

2.1.3.6 Zusammenfassung der Parameter

Name	Parameter	Größe	Einheit
Blende	a_B	20	mm
	b_B	8	mm
Brennfleck auf dem Target	a_T	5,33	mm
	b_T	3,13	mm
PLD-Parameter	ϕ	47	°
	d_{TS}	9	cm
Abbildung	β	3,75	1
	f_L	300	mm
Optische Komponenten	b_f	1425	mm
	g_B	380	mm
Transmissionskoeffizienten	T_{Linse}	89	%
	T_{Fenster}	89	%
Energieverlust vor der Abbildung	L_{Energie}	70	%
Energiedichte auf dem Target	ϵ_{Target}	< 1490	$\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$
	E_T	< 2125	$\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$
Energiemonitor ⁶	f_{Att} (excl. L_{Energie})	15,19	1
	f_{Att} (incl. L_{Energie})	10,63	1

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Parameter für die Abbildung des Laserspots auf der Targetoberfläche und die Berechnung der Energiedichte

In Tabelle 2.1 sind die Parameter für die *in-situ* RHEED-PLD-Anlage zusammenfassend dargestellt. Aufgeführt sind die Zahlenwerte der Größen zur Abbildung des Laserspots auf der Targetoberfläche sowie zur Berechnung der Energiedichte.

2.1.4 Wachstumskammer

In Abbildung 2.5 sind zur Übersicht Fotografien der Vakuumkammer der *in-situ* RHEED-PLD-Anlage in Außen- und Innenansicht gezeigt.

Auf der Abbildung der Außenansicht sind die seitlich an die Vakuumkammer angeflanschten Bestandteile des RHEED-Systems, bestehend aus der Elektronenkanone und der Kamera, zu erkennen. Außerdem ist vorne rechts die Einrichtung zur Positionierung der Probe in x -,

⁶Der Wert des Attenuationsfaktors, der als Faktor zur Anzeige der Energiedichte auf der Targetoberfläche im Energiemonitor gespeichert ist, ist inklusive und exklusive des Verlusts des Laserlichts vor der Blende angegeben.

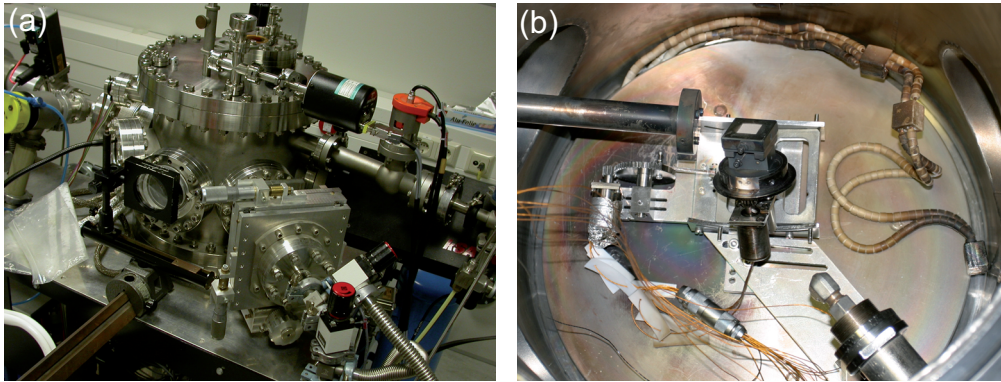


Abbildung 2.5: Fotografien der gepulsten Laserdeposition mit *in-situ*-RHEED. (a) Seitenansicht der Vakuumkammer, (b) Innenaufnahme des Rezipienten.

y - und z -Richtung sichtbar. Das Eintrittsfenster zur Aufnahme der *Excimer*-Laser-Strahlung befindet sich vorne links in der Abbildung. Die Innenansicht zeigt den Eintrittskanal des Elektronenstrahls sowie den Probenhalter inklusive der Wippe mit den Schrittmotoren zur automatischen Rotation in der Ebene sowie zur Einstellung des Neigungswinkels der Probe.

2.1.4.1 Vakuumsystem

Hauptbestandteil des Vakuumsystems ist der Rezipient, in dem sich das Substrat und die Targets befinden. Zur Evakuierung werden zwei Pumpen eingesetzt: eine Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Feinvakuums sowie eine Turbomolekularpumpe zur Erzeugung des Hochvakuums. Die RHEED-Elektronenkanone ist am Rezipienten über eine doppelt-differentielle Pumpstufe angebracht (vgl. [120]), die ihrerseits über eine weitere Turbomolekularpumpe evakuiert werden kann. Das Vorvakuum für beide Turbomolekularpumpen wird durch die Drehschieberpumpe erzeugt. Die Bestimmung des Druckes erfolgt im Hochvakuumbereich über Ionisationsvakuummeter und im Feinvakuumbereich über Wärmeleitfähigkeitsmanometer. Die Ventile sind pneumatisch schaltbar.

Die Steuerung des Vakuumsystems erfolgt automatisch. Dazu ist ein Steuerungsprogramm auf dem PC implementiert, mit dem verschiedene Vakuumzustände über das Schalten der Ventile unter Berücksichtigung des Wertes des Druckes im Rezipienten und der Stellungen der Ventile automatisch angefahren werden können (vgl. [171]). Die Steuerung erfolgt dabei über eine Steuereinheit der Firma *HP* des Typs 3479A. Zum Einlesen der Werte ist eine Karte des Typs 44425A installiert. Das Steuern der Ventile erfolgt über eine Karte des Typs 44428A.

Die Aufrechterhaltung eines konstanten Sauerstoffhintergrunddruckes während der Deposition erfolgt über eine zentrale Kontroll- und Steuereinheit der Firma *MKS Instruments* des Typs 647c. Dabei erfolgt die Einleitung des Sauerstoffs durch einen von zwei möglichen Massenflussreglern des Typs 1159A mit maximalen Massendurchflüssen von 20 sccm bzw. 100 sccm. Die Bestimmung des Druckwertes erfolgt dabei über einen kapazitiven Messaufnehmer, einen *Baratron* des Typs 127.

2.1.4.2 Positionierung der Probe

Die Positionierung der Probe in x -, y - und z -Richtung ist über einen Verschiebetisch möglich. Die Verstellung erfolgt dabei manuell über Mikrometerschrauben. Eine Positionsänderung der Probe kann im Hochvakuum durchgeführt werden.

Darüber hinaus sind eine Veränderung des Neigungswinkels der Probe sowie eine Rotation der Probe in der Ebene möglich. Die Verstellung erfolgt automatisch über einen PC mithilfe von für das Hochvakuum geeigneten Schrittmotoren der Firma *Phytron* des Typs *VSS 19*.

2.1.4.3 Heizung

Die Zuführung der Heizleistung erfolgt über eine Widerstandsheizung. Der Widerstandsdraht stammt von der Firma *Goodfellow* und besteht aus einer Legierung von $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,25}\text{Al}_{0,05}$. Der Durchmesser des Drahtes beträgt 0,25 mm. Der Aluchrom-Widerstandsdraht ist auf einen keramischen Halter aus gebranntem Stenon gewickelt. Die Speisung erfolgt mittels einer Stromversorgung der Firma *HP* des Typs *6652 A*. Vor dem Einsatz wird die Heizung bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von 6 Pa bei einer Leistung von 44 W für die Dauer von einer halben Stunde ausgeglüht.

Die Bestimmung der Temperatur erfolgt über eine strahlungsthermometrische Messung mit einem Pyrometer der Firma *Heinemann* des Typs *MS 25*. Die Steuerung der Heizung erfolgt automatisiert über ein PC-Programm (vgl. [183]). Der Absorptionsfaktor für Strontiumtitanat ist im Programm mit $f_{\text{STO}} = 0,746$ voreingestellt.⁷

2.1.5 In-situ Hochdruck-RHEED

Herkömmliche RHEED-Systeme werden zur Charakterisierung des Wachstums von Schichten im Bereich des Ultrahochvakuums (UHV) von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-12}$ mbar eingesetzt. Bei der Verwendung der Wachstumstechnik der gepulsten Laserdeposition zum Wachstum von oxidischen Materialien ist aber eine Sauerstoffatmosphäre mit einem Druck von bis zu 100 Pa erforderlich [15]. Daher sind besondere Maßnahmen zum Einsatz eines RHEED-Systems in Kombination mit der Wachstumsmethode der gepulsten Laserdeposition notwendig, die nachfolgend beschrieben werden.

In [184] konnten 1990 erstmals beim Wachstum von Oxiden RHEED-Intensitätssoszillationen, die durch Lagenwachstum hervorgerufen wurden, beobachtet werden. In Kombination mit der Anwendung der Wachstumstechnik der gepulsten Laserdeposition konnten 1992 RHEED-Intensitätssoszillationen zunächst bei niedrigen Sauerstoffhintergrunddrücken im Bereich $0,1 \text{ Pa} \leq P_{\text{O}_2} \leq 0,3 \text{ Pa}$ [185] und später durch Verwendung einer doppelt differentiellen Pumpstufe für die Elektronenkanone bei Drücken von bis zu $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ Pa}$ [186] beobachtet werden [89].

Unser *Hochdruck-RHEED* zur *in-situ* Beobachtung des Wachstums von oxidischen Dünnschichten und Multilagen bei der gepulsten Laserdeposition basiert auf einer Entwicklung an der *Universität von Twente* in den Niederlanden [15]. Der Ausbau unserer PLD-Anlage

⁷Ist der Absorptionsfaktor des Substratmaterials nicht aus der Literatur zuverlässig extrahierbar, so erfolgt entweder eine Bestimmung mittels einer separaten Messung oder die Einstellung der Temperatur über einen konstanten Wert für die Leistung. Im letzten Fall dient die Wattzahl als Richtwert für die Temperatur.

mit der *in-situ* RHEED-Anordnung wurde von M. Karger durchgeführt (vgl. [120, 187]). Die *in-situ* RHEED-PLD-Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit weiter optimiert und für das Wachstum von Mehrlagensystemen erweitert.

2.1.5.1 Vorüberlegungen zum Hochdruck-RHEED

Für die Anwendung des RHEED müssen aufgrund des relativ hohen Sauerstoffhintergrunddrucks zwei Aspekte beachtet werden. Zum einen muss eine Oxidation und damit einhergehend die Zerstörung des Filaments der Elektronenquelle vermieden werden, und zum anderen muss berücksichtigt werden, dass der Elektronenstrahl durch Streuung auf dem Weg von der Quelle zum Substrat abgeschwächt wird [185].

Zur Vermeidung der Zerstörung des Filaments muss an der Elektronenquelle ein wesentlich niedrigerer Druck als in der Wachstumskammer eingestellt werden. Dies kann erreicht werden, indem die Kammer der Elektronenquelle getrennt von der Wachstumskammer mittels einer doppel-differentiell gepumpten Druckstufe evakuiert wird [186].

Die Abschwächung der Intensität des Elektronenstrahls durch elastische und inelastische Streuprozesse ist gegeben durch (vgl. z. B. [88]):

$$I \propto \exp\left(\frac{-l_P}{l_e}\right) \quad (2.6)$$

wobei l_P die Strecke ist, die von den Elektronen außerhalb des Hochvakuums im Bereich des Sauerstoffhintergrunddruckes zurückgelegt wird. Die Größe l_e definiert die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Diese ist gegeben durch (vgl. z. B. [188]):

$$l_e = \frac{1}{\sigma_T n_{O_2}} = \frac{k_B T}{\sigma_T P_{O_2}} \quad (2.7)$$

Dabei bedeutet σ_T der totale Streuquerschnitt der Elektronen und n_{O_2} die Dichte der Sauerstoffmoleküle. Diese ist proportional zum Sauerstoffhintergrunddruck P_{O_2} sowie antiproportional abhängig von der Temperatur T , multipliziert mit der *Boltzman*-Konstante k_B . Um einer Abschwächung des Elektronenstrahls entgegenzuwirken, muss daher die Strecke des Elektronenstrahls im Bereich des Sauerstoffhintergrunddruckes möglichst kurz gehalten werden. Auch die Erhöhung der Energie der einfallenden Elektronen und eine Verlängerung der Belichtungszeit wirken einer Intensitätsabschwächung entgegen [45].

2.1.5.2 Parameter und experimentelle Details

Das *in-situ* RHEED-System besteht aus einer Elektronenkanone inklusive Hochspannungsquelle und Steuereinheit, einer doppelt differentiellen Pumpstufe, einem Fluoreszenzschirm sowie einer CCD⁸-Kamera inklusive eines Personal Computers und einer Videokarte. Die Elektronen werden von der Elektronenkanone durch die doppelt-differentielle Pumpstufe zum Substrat geführt (vertikal zur Ausdehnung der Plasmakanüle) und dort gebeugt. Das Beugungsbild wird auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar und mit der CCD-Kamera aufgezeichnet.

Die Elektronenkanone *RH35* stammt von der Firma *Staib Instruments*. Die maximal einstellbare Elektronenenergie beträgt 35 keV. Je nach Beschleunigungsspannung beträgt die

⁸ *charge-coupled device*

Ausdehnung des Elektronenstrahls zwischen 300 μm und 100 μm . Bei einer Ausdehnung von 150 μm trifft der Elektronenstrahl bei einem Einfallswinkel von 1° mit einer Fläche von ca. 150 $\mu\text{m} \times 8 \text{ mm}$ auf das Substrat auf [120].

Das Herzstück des *Hochdruck* RHEED-Systems ist die doppelt-differentielle Druckstufe. Diese besteht aus einem doppelwandigen gepumpten Rohr, welches den Elektronenstrahl direkt von der Elektronenquelle über zwei Blenden der Größe 0,8 mm bzw. 0,5 mm in den Rezipienten bis kurz vor das Substrat führt. Die Elektronenkanone und das Rohr werden über eine Turbomolekularpumpe mit angeschlossener Vorpumpe evakuiert. Dadurch ist zum einen gewährleistet, dass der Elektronenstrahl vor der Beugung am Substrat fast die gesamte Strecke im Hochvakuum geführt wird und somit seine Aufweitung minimiert wird. Zum anderen wird in dem Rohr durch die doppelt-differentielle Druckstufe verhindert, dass Sauerstoff aus dem Rezipienten zum Filament der Elektronenkanone gelangt und dieses zerstört bzw. zu einer stark beschleunigten Alterung führt. Durch die doppelt-differentielle Druckstufe ist ein Einsatz der *in-situ* RHEED-Charakterisierung bis zu einem Hintergrunddruck im Rezipienten von ca. 50 Pa möglich.

Der Fluoreszenzschirm ist kreisförmig. Der Durchmesser beträgt 10 cm. Zum Schutz vor Beschichtung ist ein Shutter verbaut. Wird während des Wachstums auf die RHEED-Untersuchungen verzichtet, ist dieser geschlossen. Zusätzlich ist der Fluoreszenzschirm in einem Rohr um einige Zentimeter aus der Beschichtungskammer nach außen versetzt.

Das RHEED-Beugungsmuster auf dem Fluoreszenzschirm wird mittels einer CCD-Kamera der Firma *kSA* (*k-space Associates*) aufgezeichnet. Der Name der Software zur Steuerung, Aufnahme und Auswertung der RHEED-Messungen lautet *kSA400*.

Die Intensität des direkt gespiegelten Strahls und des Beugungsbilds ist von der Höhe des Sauerstoffhintergrunddrucks und der Länge des in dieser Umgebung zurückgelegten Wegs abhängig. Im Anschluss an die Beugung beträgt die Distanz zum Fluoreszenzschirm ca. 22 cm. Durch die geringe Distanz der Druckstufe zum Substrat und den großen Abstand zum Fluoreszenzschirm wird es möglich, geringe Veränderungen der Gitterkonstanten während des Wachstums zu beobachten.

2.1.6 Konstruktion eines Targetwechslers

Bei der Herstellung von Multilagen ist es notwendig, Verunreinigungen während des Wachstums insbesondere beim Wechsel des Materials zwischen den einzelnen Lagen zu vermeiden. Um Mehrlagenbauelemente sowie multiferroische Supergitter in geeigneter Qualität aufwachsen zu können, ist es erforderlich, die Targets ohne Brechung des Vakuums wechseln zu können. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Targetwechsler konstruiert, gebaut, getestet und erfolgreich zur Herstellung von Multilagen eingesetzt.⁹

2.1.6.1 Anforderungen

Bei der Konstruktion des Targetwechslers sind Anforderungen berücksichtigt worden, die sich aus den aufzuwachsenden *Funktionsschichten*, aus dem *PLD-Prozess* und der *in-situ RHEED-Charakterisierung* sowie der *Geometrie der Anlage* ergeben.

⁹Für Informationen vergleiche auch [173, 178]

Funktionsschichten

Von Interesse sind zum einen multiferroische Supergitter und zum anderen Mehrlagenbauelemente. Bei den multiferroischen Supergittern benötigt man zwei Funktionsschichten mit unterschiedlichen ferroischen Eigenschaften (z.B. abwechselnd eine Lage aus ferromagnetischem und ferroelektrischem Material). Zusätzlich ist gegebenenfalls eine Gitteranpassungsschicht zwischen Substrat und unterster Funktionsschicht oder eine Lage an der Oberfläche des Substrates zur Realisierung einer Elektrode an der Unterseite des Supergitters notwendig. Für Mehrlagenbauelemente sind mindestens zwei Schichten erforderlich (z.B. bei einem Feldeffekttransistor ein leitender Kanal und eine Gate-Elektrode, gegebenenfalls mit Isolierung), zuzüglich etwaiger Gitteranpassungsschichten. Dies bedeutet, dass der Targetwechsler den *in-situ* Wechsel dreier verschiedener Materialien ermöglichen muss.

In-situ RHEED-PLD-Prozess

Durch den *PLD-Prozess* ergeben sich weitere Besonderheiten für die Konstruktion des Targetwechslers, die nachfolgend aufgeführt sind. Um einen gleichmäßigen Materialabtrag von der Targetoberfläche zu gewährleisten, müssen die einzelnen Targets rotieren [168]. Des Weiteren müssen Targets, solange sie nicht zur Deposition benutzt werden, durch Blenden geschützt werden, um Ablagerung von Materialien der Targets, die zur Deposition benutzt werden, auf der Oberfläche zu vermeiden.

Außerdem muss beim Wachstum von mehreren Lagen der Wechsel der Targets zuverlässig und in definierte Zustände erfolgen. Daher muss der Einfluss des Bedieners möglichst gering sein und der Prozess des Wechsels der Targets weitgehend automatisch vom PC gesteuert erfolgen. Darüber hinaus darf ein Ein- bzw. Ausbau der Targets und des Targetwechslers keine Veränderung der Position der Targets und des Targetwechslers verursachen.

Der Prozess der gepulsten Laserdeposition ist stark von der Geometrie abhängig. Um eine exakte Ausrichtung zu gewährleisten, muss der Targetwechsler in seiner Gesamtheit vertikal und horizontal verstellbar sein. Die Plasmakeulen unterschiedlicher Targetmaterialien, hervorgerufen durch das Auftreffen der Pulse des *Excimer*-Lasers auf der Targetoberfläche, unterscheiden sich nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch in ihrer Ausbreitung [13]. Daher ist für das Wachstum von qualitativ hochwertigen Multilagen eine individuelle Ausrichtung der Plasmakeule bei Materialwechsel erforderlich. Beim Wachstum von einzelnen Schichten erfolgt die Ausrichtung der Plasmakeule oft über die Veränderung der Substratposition. Durch den Einsatz des *in-situ* RHEED-Systems ist die Position des Substrats fest vorgegeben. Daher ist die Ausrichtung der Plasmakeule individuell über eine Feinjustierung der Position jedes einzelnen Targets erforderlich.

Des Weiteren muss wegen des Einsatzes der *in-situ* RHEED-Charakterisierung der Targetwechsler aus einem nicht-magnetischen Material bestehen.

Einschränkungen durch die Geometrie der Anlage

Da der Targetwechsler in eine existierende Anlage eingebaut wird, ergeben sich aus der *Geometrie der Anlage* nachfolgend aufgeführte Einschränkungen für dessen Konstruktion.

Die Position des Substrats in der Vakuumkammer und die Ablationsgeometrie, d. h. insbesondere der Abstand zwischen Target und Substrat, sind durch die vorhandene Anlage vorgegeben. Damit ist die Position des während der Ablation verwendeten Targets und dementsprechend der Abstand des Targets von der Wand der Vakuumkammer und zum Flansch, durch

den der Targetwechsler eingebaut wird, festgelegt. Der Platz zwischen Target und Wand der Vakuumkammer ist nicht ausreichend für einen Antrieb der Rotation des Targets über eine Drehdurchführung sowie einen außerhalb der Vakuumkammer angebrachten DC-Motor, so dass gleichzeitig eine Justierung der Targetposition möglich ist. Auch für den Wechsel der Targets wird auf Drehdurchführungen verzichtet.

Eine weitere bauartbedingte Einschränkung des Targetwechslers ergibt sich aufgrund der Größe des Flansches, durch den der Einbau und Wechsel des Targetwechslers erfolgt. Dieser weist einen Durchmesser von 10 cm auf. Daher ist unter Beibehaltung der bisherigen Ablationsgeometrie ein Einbau des Targetwechslers nicht möglich, wenn die Targets, wie bei herkömmlichen Targetwechslern [189], symmetrisch auf einer vollständigen Kreisscheibe angeordnet sind. Deswegen müssen die Targets asymmetrisch im oberen Viertel eines Kreises angeordnet werden. Auf diese Weise wird ein verkippter Einbau des Targetwechslers möglich.

Zusammenfassung der Anforderungen

Der Targetwechsler muss automatisiert den *in-situ* Wechsel von drei Targets ermöglichen. Die einzelnen Targets müssen rotieren und bei Nichtverwendung durch Blenden vor Verschmutzung geschützt werden. Im Unterschied zu herkömmlichen Targetwechslern [189] muss dieser mit der *in-situ* RHEED-Charakterisierung kombinierbar sein und daher eine individuelle Justierung der Plasmakeule für jedes einzelne Targetmaterial ermöglichen. Der Targetwechsler muss ausrichtbar sein und aus nicht magnetischem Material gefertigt werden.

Bedingt durch die Bauart der vorhandenen *in-situ* RHEED-PLD-Anlage, unterliegt die Konstruktion des Targetwechslers weiteren Einschränkungen, wie z. B. die Verwendung von vakuumtauglichen Motoren bei gleichzeitigem Verzicht auf Drehdurchführungen. Außerdem muss die Anordnung der Targets asymmetrisch erfolgen.

2.1.6.2 Realisierung

In den folgenden Abschnitten ist die Realisierung des Targetwechslers beschrieben. Dabei wird zunächst der *Gesamtaufbau* unter Berücksichtigung der Anforderungen beschrieben. Anschließend wird auf die *Verstellung der Targets*, die *Ausrichtung der einzelnen Targets und des Wechslers*, den *Ein- und Ausbau der Targets*, die *Blenden* sowie das *Gegengewicht* eingegangen.

Gesamtaufbau

In Abbildung 2.6 (a) ist eine Fotografie des Targetwechslers während der Fertigung in Seitenansicht gezeigt.¹⁰

Der Targetwechsler ist komplett aus Edelstahl konstruiert. Hauptbestandteil ist ein Kreissegment (74°) auf dem die Halterungen für die Targets angeordnet sind. Dieses Kreissegment ist über eine Welle mit einem Getriebe verbunden und wird über einen Schrittmotor angetrieben. Die Welle ist kugellagert durch einen Lagerbock geführt. Die Kugellager sind aus Edelstahl und mit Hochvakuumfett geschmiert.

Bei der Konstruktion des Targetwechslers wurde komplett auf Drehdurchführungen verzichtet. Die Rotation der einzelnen Targets erfolgt jeweils durch 12V-DC-Motoren der Firma

¹⁰Für weitere Details und die genauen Abmessungen vergleiche auch [173]

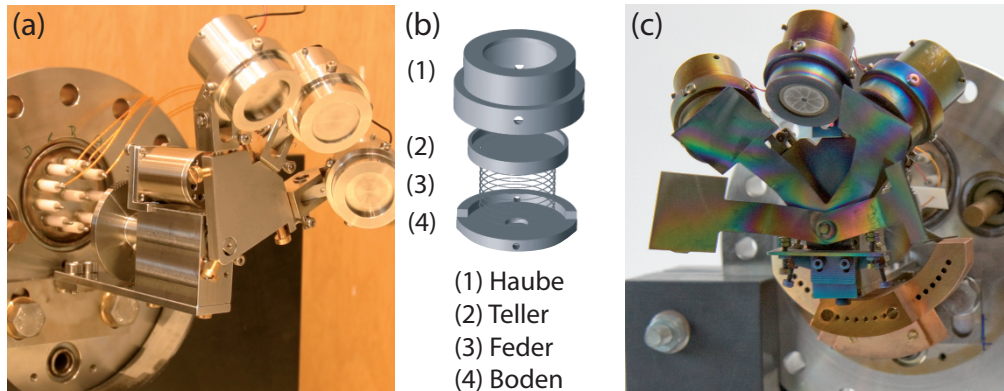


Abbildung 2.6: Fotografien und Zeichnungen des Targetwechslers: (a) Seitenansicht des Targetwechslers während der Konstruktion, (b) schematische Darstellung der Targethalterung (angelehnt an [173], (c) Fotografie des fertigen Targetwechslers

Faulhaber (Serie: *2008012 SRG*). Die Motoren sind direkt hinter den Targethalterungen platziert und über Madenschrauben an den Halterungen befestigt. Der Antrieb der Targets erfolgt über eine kugellagerte Welle. Bei der kleinen Bauform der Motoren mit entsprechenden flexiblen Stromdurchführungen ist genügend Raum in der Vakuumkammer vorhanden.

Zum Ausgleich der asymmetrischen Anordnung und der dadurch bedingten ungleichmäßigen Gewichtsverteilung ist der Targetwechsler mit einem Gegengewicht ausgestattet. Zum Schutz der Targets werden Blenden eingesetzt (vgl. Abb. 2.6 (c)).

Verstellung der Targets

Die Verstellung der Targets und damit die Auswahl des zur Ablation einzusetzenden Targets erfolgt automatisch mittels eines für den Hochvakuumbereich geeigneten Schrittmotors der Firma *Phytron* des Typs *VSS 19*. Dieser ist auf dem Lagerbock platziert.

Aufgrund der geringen Leistung ist ein Einsatz von hochvakuumtauglichen Kugellagern und eine Erhöhung der Übersetzung mithilfe von Zahnrädern mit minimiertem Spiel notwendig. Der Motor treibt über ein Getriebe mit dem Übersetzungsverhältnis $1 : 7,5$ eine im Lagerbock kugellagerte Welle an, die über eine Verstellung des Kreissegmentes den Wechsel der Positionen der Targets ermöglicht. Die Einstellung des zu ablatierenden Targets erfolgt über eine im PC integrierte Steuerkarte mit entsprechend geeigneter Software.

Zusätzlich zum Haltemoment des Motors werden die jeweiligen Positionen der Targets über zwei verstellbare mechanische Anschläge für die Ablation der beiden äußeren Targets bzw. einer mechanischen Fixierung mittels eines gefederten Stiftes für die Ablation des mittleren Targets garantiert.

Ausrichtung der einzelnen Targets und des Wechslers

Der Targetwechsler ist über L-Profile am Flansch befestigt. Über Langlöcher ist eine Ausrichtung der Position des kompletten Wechslers möglich.

Die Justierung der einzelnen Targets ist zum einen über eine Verkipfung der Targets in Bezug auf die Einfallsrichtung des Laserstrahls und zum anderen über eine Drehung der Targets in der Ebene möglich. Dafür sind an der Konstruktion Einstellschrauben in Kombination mit Federn vorgesehen. Die Fixierung der eingestellten Position ist möglich.

Ein- und Ausbau der Targets

Die Halterung für die einzelnen Targets besteht aus einer Haube, einem Teller, einer Feder und einem Boden (vgl. Abb. 2.6 (b)). Zum Einbau des Targets wird dieses auf dem Teller platziert. Target und Teller werden in die Haube eingesetzt. Über die Feder und den Boden wird das Target unabhängig von seiner Dicke immer am oberen Anschlag des Deckels gehalten. Der Boden wird über zwei Schrauben seitlich fixiert.

Die Halterung wird komplett auf den Targetwechsler gesteckt und über einen weiteren Boden, der an der Welle des DC-Motors befestigt ist, mittels eines Bajonettverschlusses befestigt und durch zwei Schrauben fixiert.

Blenden

Zur Abdeckung der während der Deposition nicht verwendeten Targets werden Blenden verwendet. Insgesamt kommen vier Blenden zum Einsatz.

Die Blenden sind aus 1 mm starkem Edelstahlblech gefertigt und an der zentralen Achse des Targetwechslers angebracht (vgl. Abb. 2.6 (c)). Die beiden inneren Blenden sind fest in ihrer Position montiert. Die beiden äußeren Blenden sind beweglich befestigt.

Während des Ein- und Ausbaus des Targetwechslers werden die zwei äußeren Blenden über den beiden inneren Blenden positioniert und klappen im Anschluss an den Einbau nach außen hin auf die durch Anschläge vorgegebene Position aus. Durch die vier ausgeklappten Blenden sind die zur Deposition nicht eingesetzten Targets in jeder möglichen Position des Targetwechslers vor Verschmutzung geschützt.

Gegengewicht

Aufgrund der asymmetrischen Anordnung ist die Gewichtsverteilung des Targetwechslers nicht mehr achsensymmetrisch ausgeglichen. Damit ein Wechsel der Targets über einen Motor mit geringer Leistung zuverlässig erfolgen kann, muss die Asymmetrie über ein Gegengewicht austariert werden.

Die maximalen Abmessungen des Gegengewichts sind durch den Flansch im Rezipienten und die Bauform des Targetwechslers vorgegeben. Um Platz zu sparen, ist das Gegengewicht aus Kupfer, einem Material mit hoher Dichte, gefertigt (vgl. Abbildung 2.6 (c)).

2.2 Spezifikation der Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung der Eigenschaften der gewachsenen Schichten und Multilagen erfolgt je nach Fragestellung strukturell, magnetisch und/oder elektrisch. Im Folgenden sind die Parameter und Details zu den jeweiligen Anlagen bzw. Messaufbauten aufgeführt.

Bei der strukturellen Charakterisierung kommen zusätzlich zu den *in-situ* RHEED-Untersuchungen die Verfahren der Röntgendiffraktometrie und Rastermikroskopie zum Einsatz. Die Spezifikationen werden weiter unten in diesem Abschnitt beschrieben. Die Parameter des RHEED sind im Zusammenhang mit der Beschreibung der *in-situ* RHEED-PLD-Anlage im Abschnitt 2.1.5 ab Seite 65 aufgeführt. Zum Abschluss wird auf die Spezifikationen der Methoden zur elektrischen Charakterisierung eingegangen.

2.2.1 Röntgendiffraktometrie

Das Röntgendiffraktometer (XRD) stammt von der Firma *Philips*¹¹. Das Gerät trägt die Bezeichnung *PW 1820*. Es ist mit einem Zwei-Kreis- (Pulverdiffraktometer) (APD) und einem Vier-Kreis-Diffraktometer (HRD) für hochauflösende Messungen ausgestattet. Für beide Aufbauten wird eine Röntgenröhre vom *Typ 2273* eingesetzt. Diese verfügt über eine Kupferanode zur Erzeugung der $\text{Cu K}\alpha_1$ -Linie mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 0,15406 \text{ nm}$. Maximal ist eine Beschleunigungsspannung von $U_B = 45 \text{ kV}$ bei einem Strom durch das Filament von $I_{\text{Filament}} = 40 \text{ mA}$ einstellbar. Als Detektoren werden Gasproportionalzähler eingesetzt. Die Steuerung der Anlage und die Aufnahme der Messdaten erfolgt über einen PC.

Bei der APD sind der Detektor und der Probenhalter über die Winkel 2θ bzw. ω verstellbar. Dabei weist der Detektorwinkel mit dem Bereich von $0^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ$ bei einer Genauigkeit von $0,015^\circ$ den doppelten Verstellbereich des Probenwinkels auf. Die minimalen Schrittweiten betragen bei $2\theta = 0,01^\circ$ und bei $\omega = 0,005^\circ$.

Die HRD ist für hochauflösende Messungen mit einem Monochromator aus vier Ge-Kristallen mit einer Divergenz von fünf Bogensekunden ausgestattet. Der Detektor ist in einem Winkelbereich von 0° bis 320° einstellbar. Der Winkelbereich des Probenhalters ist einstellbar zwischen 0° und 180° . Die minimalen Schrittweiten betragen dabei $0,0005^\circ$ bzw. $0,00025^\circ$. Zusätzlich ist eine Drehung des Probenhalters um den Winkelbereich von 360° bei einer Verkipfung von bis zu 5° in beide Richtungen möglich. Der Probenhalter ist außerdem um jeweils 50 mm in die drei Raumrichtungen x , y und z verstellbar.

2.2.2 Rastermikroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Mikroskopiearten zur Charakterisierung der Schichten verwendet, die beide auf der Abrasterung der Oberfläche basieren: die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die Rasterkraftmikroskopie ist ein klassisches Rastermikroskopieverfahren, bei dem eine feine Spitze über die Oberfläche der Probe geführt wird und mittels der *van-der-Waals*-Wechselwirkung die Oberflächentopographie inklusive der realen Höheninformation abgebildet werden kann.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird über einen Elektronenstrahl die Oberfläche gerastert. Die Informationen über die Topografie werden aus der Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche gewonnen. Bei der Verwendung geeigneter Detektoren können aus der Wechselwirkung zusätzlich Informationen über die Zusammensetzung der Probe gewonnen werden. Eine numerische Bestimmung der Höheninformationen ist hingegen nicht möglich.

2.2.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Es steht ein Rasterkraftmikroskop der Firma *Danish Micro Engineering A/S* (DME) mit dem Controller *DME95-50* für die Charakterisierung von Schichtoberflächen zur Verfügung. Bei einem abrasterbaren Bereich von $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ mit einer Auflösung von $< 1 \text{ nm}$ in xy -Richtung ist in z -Richtung eine Auflösung von $0,1 \text{ nm}$ bei einem maximalen Verstellbereich von $2,7 \mu\text{m}$ möglich. Es sind *AC*- und *DC*-Messungen möglich.¹²

¹¹Die Geschäftssparte wurde mittlerweile von der Firma *Panalytical* übernommen.

¹²Die *Cantilever* werden von der Firma *DME* bezogen. Die *Cantilever*-Spitzen stammen von der Firma *Arrow* bzw. *Pointprobe*.

2.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie¹³ (REM) werden anstelle von Licht - wie bei der optischen Mikroskopie - Elektronen zur Bestrahlung der Probe verwendet. Dabei wird mittels eines fokussierten Elektronenstrahls die Probenoberfläche abgerastert. Aus den Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche der Probe können Informationen über die Oberfläche der Probe zur Umsetzung in eine Abbildung sowie Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung gewonnen werden (vgl. z. B. [90, 193]).

Nachfolgend wird auf die *gerätespezifischen Details* eingegangen. Die *Funktionsweise* und der prinzipielle Strahlengang sowie die *Auflösung* und die *Wechselwirkungsprozesse und Kontrasterzeugung* eines Rasterelektronenmikroskops sind im Anhang D.1 beschrieben.

Gerätespezifische Details

Zur Charakterisierung der Proben steht ein Rasterelektronenmikroskop im institutseigenen Reinraum mit der Bezeichnung *Leo Supra 35* zur Verfügung.

Es ist ausgerüstet mit einer *Schottky-Feldemissionskathode*. Als Detektoren stehen eine CCD-Kamera zum Auffinden der Position auf der Probe sowie zwei Detektoren für die Zusammensetzung der Bilder nach Abrasterung der Probenoberfläche zur Verfügung: ein Szintillations-Detektor, der direkt in der Gemini-Säule verbaut ist und ein *Everhardt-Thorney-Sekundärelektronendetektor*. Es ist möglich, die Signale beider Detektoren in beliebigen Mischungsverhältnissen zu einem Bild zusammensetzen. Abrasterungen der Oberfläche sind auch an schlecht bzw. nicht elektrisch leitenden Proben durchführbar, da Messungen mit relativ niedrigen Beschleunigungsspannungen durchgeführt werden können. In Tabelle 2.2 sind die wichtigsten Parameter des *Leo Supra 35* aufgeführt.

Parameter	Bereich
U_B	0,5 kV bis 30 kV
I_S	4 pA bis 10 nA
Auflösung	1,5 nm bei $U_B = 20$ kV
Vergrößerung	20fach bis 900000fach
Bildgröße	3072×2304 bei 16 bit
Rastergeschwindigkeit	0,1 s bis 42 min pro Bild

Tabelle 2.2: Ausgewählte Parameter des Rasterelektronenmikroskopes *Leo Supra 35*

2.2.3 Verfahren zur elektrischen Charakterisierung

Zur elektrischen Charakterisierung der Proben wurden unterschiedliche Aufbauten der Technischen Universität Braunschweig genutzt.

Am Institut für *Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik* stehen zwei Probenstäbe mit zugehörigen Elektroniken zur Verfügung, die in Hinblick auf die Charak-

¹³Das erste Elektronenmikroskop wurde im Jahr 1931 von *Ernst Ruska* und *Max Knoll* entwickelt (vgl. [190, 191]). Im Jahr 1986 wurde Ernst Ruska für die Entwicklung des ersten Elektronenmikroskopes sowie seine fundamentalen Arbeiten zur Elektronenoptik der Nobelpreis in Physik verliehen [192].

terisierung von supraleitenden Schichten und Bauelementen optimiert sind. Mit diesen Anordnungen sind die Durchführung von 4-Punkt-Widerstandsmessungen zwischen 77 K und Raumtemperatur bis hin zu Widerständen von ca 20 k Ω möglich. Eine Beschreibung findet sich in [178].

Am Institut für *Halbleitertechnik* existiert ein *van-der-Pauw*-Messplatz, der in Hinblick auf die Vermessung von halbleitenden Dünnschichten, wie Zinkoxid, optimiert ist. Für *Hall*-Messungen ist ein Magnetfeld ($0 \leq B_z \leq 0,5$ mT) orthogonal zur Probenoberfläche an die Probe anlegbar. Der Ablauf der Messung ist automatisiert. In einem Temperaturbereich zwischen 20 K und 300 K ist eine automatische Bestimmung der Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger, des spezifischen Widerstands sowie des *Hall*-Koeffizienten möglich.

Am Institut für *Physik der Kondensierten Materie* existiert in der Arbeitsgruppe von Stefan Süllo ein weiterer *van-der-Pauw*-Messplatz. Dort sind Messungen an Proben mit hohen Schichtwiderständen mit dem DC¹⁴-*van-der-Pauw*-Verfahren möglich. Die Messung des Widerstandes erfolgt über eine Stromquelle des Typs 224 der Firma *Keithley* sowie ein Multimeter des Typs 196 der Firma *Keithley*. Die Messströme können in Abhängigkeit vom Schichtwiderstand zwischen 10 μ A und 20 mA variiert werden. Die Probe ist auf einem beheizbaren Halter aus Kupfer angebracht. Dieser befindet sich während der Messung im Vakuum eines Helium-Bad-Kryostaten der Firma *Oxford Instruments*. Der Kryostat ist mit einem supraleitenden Magneten ausgerüstet. Damit sind *van-der-Pauw*-Messungen bei Temperaturen zwischen 4,2 K und 300 K sowie Magnetfeldern zwischen 0 T und 8 T möglich [194].

¹⁴ *direct current*

Kapitel 3

Präparation

Im folgenden Kapitel werden die Arbeiten, die zur Herstellung von dünnen Schichten bzw. Bauelementen notwendig sind, beschrieben. Es wird auf die vorbereitenden Maßnahmen, wie die *Herstellung der Targets* und die *Vorbehandlung der Substrate*, eingegangen. Außerdem werden der *Prozess der Schichtherstellung*, die *strukturelle Charakterisierung* sowie die *Strukturierung der Proben* dargestellt.

3.1 Herstellung der Targets

Der Materialvorrat, aus dem per Ablation mittels Laser die Schichten deponiert werden, wird *Target* genannt. Im Rahmen dieser Arbeit werden keramische Targets für das Wachstum von einkristallinen oxidischen Dünnschichten eingesetzt. Die Targets werden aus polykristallinem Pulver mittels eines Sinterprozesses gefertigt.

Um eine hochwertige Schichtqualität zu gewährleisten, müssen folgende Punkte berücksichtigt werden: Die gefertigten Targets müssen polykristallin mit kleiner Körnung, homogen und frei von Fremdphasen sein. Des Weiteren muss die Dichte der Targets einen Wert von 75 % bis 95 % der Einkristalldichte des Materials aufweisen [168]. Eine geringere Dichte führt zur Bildung von *Droplets* beim Schichtwachstum. Bei einer zu hohen Dichte kann gegebenenfalls nicht genügend Material abgetragen werden. Die Bestimmung der Dichte erfolgt im Anschluss an die Pressung sowie im Anschluss an den Sinterprozess. Abbildung 3.1 zeigt beispielhaft Fotografien von für den PLD-Prozess gefertigten Targets.

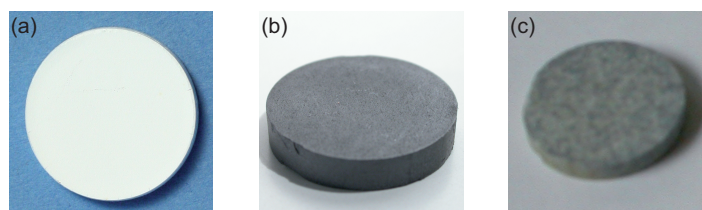


Abbildung 3.1: Fotografien von für den Einsatz zur gepulsten Laserdeposition gefertigten Targets. (a) Magnesiumoxid-Target, (b) Lanthankalziummanganat-Target, (c) Bariumtitanat-Target mit Fremdeinschlüssen (blaue Sprenkel)

Der Herstellungsprozess besteht aus mehreren Abschnitten. Der prinzipielle Verlauf ist mithilfe eines Flussdiagramms in Abbildung 3.2 dargestellt. Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Herstellung der Targets ist detailliert im Anhang E beschrieben.

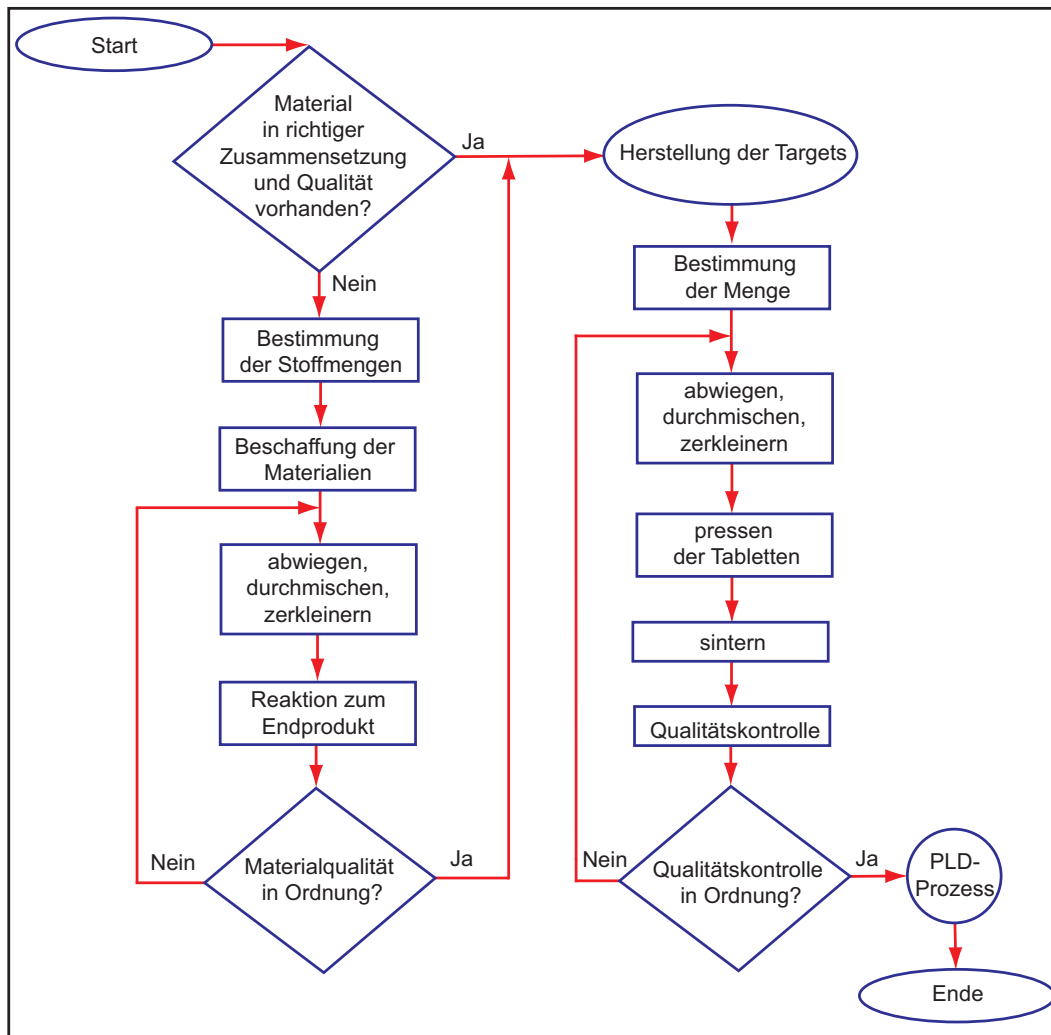


Abbildung 3.2: Darstellung des Ablaufdiagramms des Prozesses zur Herstellung und Optimierung von Targets für den Einsatz zum Aufwachsen von oxidischen Dünnschichten mit der Methode der gepulsten Laserdeposition

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Targets aus Zinkoxid in verschiedenen Dotierungen, aus Scandiumaluminiummagnesiumoxid, aus Lanthankalziummanganat mit unterschiedlichen Lanthan-zu-Kalzium-Verhältnissen und aus Bariumtitanat hergestellt. Im Folgendem werden die Besonderheiten für die jeweiligen Materialien bei der Produktion der Targets und deren Optimierung behandelt. Die optimierten Herstellungsparameter werden angegeben.¹

3.1.1 Bariumtitanat-Targets

Das Material BaTiO_3 liegt im Bereich der *Curie*-Temperatur in der Perowskitstruktur vor (vgl. auch Abschnitt 1.1.3.4). Das Ausgangsmaterial für die Targetherstellung ist BaTiO_3 selbst. Eine separate Herstellung des Materials ist nicht notwendig, da es in einer Reinheit von 99,99 % erhältlich ist.

¹Für Informationen vergleiche auch [172–178]

3.1.1.1 Abwiegen, Mischen und Pressen der Targets

Zur Herstellung eines Targets aus BaTiO_3 sind 5 g an Ausgangsmaterial erforderlich. Dies wird dreimal für zehn Minuten gemörsert. Dafür wird ein Mörser aus keramischem Material eingesetzt. Die Pressung des Pulvers erfolgt mit einem Gewicht von 5 t für jeweils 10 min.²

3.1.1.2 Sintern der Targets

Der Schmelzpunkt von BaTiO_3 liegt bei 1620 °C. Damit ergibt sich ein Wert von 1085 °C als erster Anhaltspunkt für die Sintertemperatur. In [195] wurde zum Sintern von BaTiO_3 -Pulver eine Temperatur von 1400 °C unter Sauerstoffatmosphäre eingesetzt. Der Beginn der Dichteerhöhung setzte dort zwischen 1030 °C und 1060 °C ein.

In der Literatur finden sich diverse Angaben über Temperaturen zum Sintern von Targets aus BaTiO_3 . Die Angaben reichen von 1000 °C für die Dauer von zwei Stunden in [196] bis hin zu 1200 °C für die Dauer von 30 Stunden in [197]. Die Angaben widersprechen sich teilweise und sind unvollständig.³ Außerdem können Unterschiede in den Parametern für die Targetherstellung auch durch verschiedenartiges Equipment bzw. Beschränkungen des Equipments beim Parameterbereich bedingt sein. Daher können die Daten aus der Literatur nur als weitere Anhaltspunkte dienen. Zur Herstellung von geeigneten BaTiO_3 -Targets sind eigene Experimente zur Optimierung des Prozesses erforderlich.

Im Rahmen der Targetherstellung und -optimierung wurden Sintertemperaturen zwischen 1250 °C und 1510 °C mit Dauern zwischen fünf und zwanzig Stunden bei einem Sauerstoffdurchfluss von $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ angewendet. In den Experimenten hat sich gezeigt, dass die für unser Equipment ideale Sintertemperatur im Bereich zwischen 1250 °C und 1300 °C bei einer Dauer von 20 h liegt. Die Sinterung bei einer Temperatur von 1510 °C führte zu Schmelzvorgängen innerhalb des Targets und zu einer glasartigen Oberfläche.

Einbau von Fremdmaterialien

Einige Targets, die in dem Hochtemperaturofen *Nabertherm HT08/17* gesintert wurden, wiesen an ihrer Oberfläche eine blaue Sprenkelung auf, die sich durch Schleifen der Targetoberfläche beseitigen ließ. Dies deutet darauf hin, dass Fremdatome während des Sinterprozesses in die Targetoberfläche eingebaut worden sind.

Die Verfärbung von BaTiO_3 kann durch den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter hervorgerufen werden (vgl. auch [198]). Als Ursache kommen die Heizelemente des Ofens in Frage. Die blaue Sprenkelung der Targets trat in dem Rohrofen (*Heraeus Typ RoF 7/50*) nicht auf.⁴

²Bei der Verwendung von geringeren Pressdrücken als 2,5 t ist es bei Bariumtitanat im anwendbaren Temperaturbereich für das Sintern schwierig, die Dichten zu erreichen, die für den Einsatz bei der gepulsten Laserdeposition notwendig sind.

³Einmal ist die Angabe für den Sauerstoffdurchfluss nicht im Detail vorhanden, ein anderes Mal fehlen Angaben zu den Heizrampen. Außerdem fehlt die Angabe über die Dichte der gefertigten Targets.

⁴Falls die maximale Temperatur des Rohrofens für den Prozess ausreichend ist, ist dieser für die Herstellung von Targets bevorzugt einzusetzen.

3.1.1.3 Zusammenfassung

In Tabelle 3.1 sind die Parameter für die Herstellung von BaTiO_3 -Targets zusammenfassend dargestellt. Für die gefertigten Targets ergibt sich bei diesen Parametern eine Dichte von ca. 85 % in Bezug auf die Einkristalldichte von BaTiO_3 von $5,85 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

Mörsern	Pressen	Tempern	Dichte
$3 \times 10 \text{ min}$	5 t für 10 min	$1250^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ für 20 h	85 %

Tabelle 3.1: Überblick über die Parameter für die Herstellung von BaTiO_3 -Targets. Beim Tempern wurde ein Sauerstoffdurchfluss von $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ verwendet. Das detaillierte Temperaturprofil ist in Abbildung 3.3 (a) dargestellt.

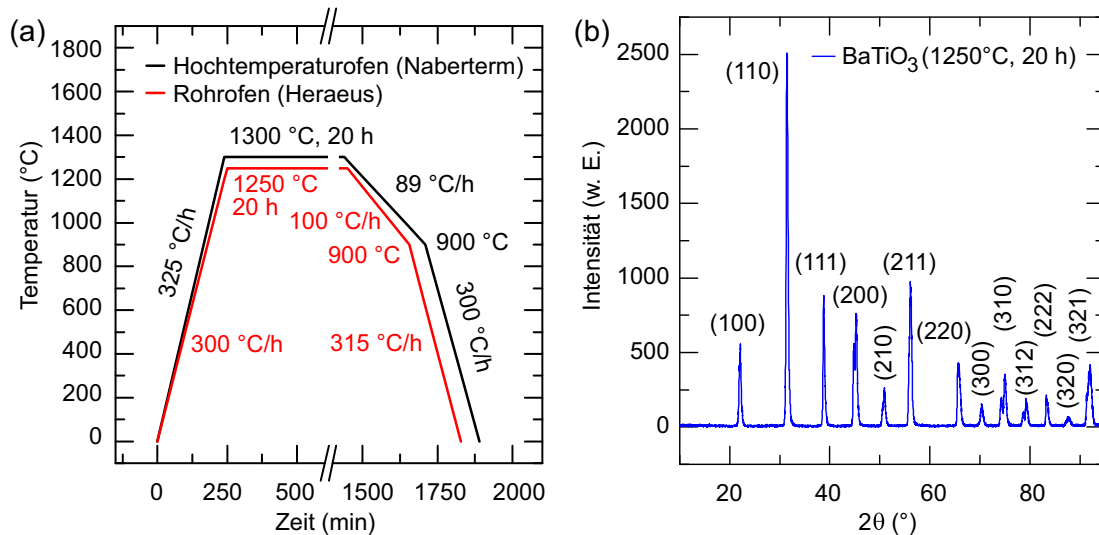


Abbildung 3.3: (a) Optimierte Sinterbedingungen für BaTiO_3 -Targets, (b) θ -2 θ -Messung eines unter optimierten Bedingungen gesinterten BaTiO_3 -Targets. Die charakteristischen Peaks von polykristallinem BaTiO_3 sind an der Kurve markiert.

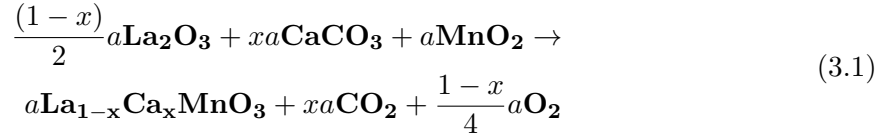
Abbildung 3.3 zeigt in Teil (a) die optimierten Sinterprofile inklusive der Angabe der Gradienten und in Teil (b) eine θ -2 θ -XRD-Messung eines unter optimierten Bedingungen hergestellten BaTiO_3 -Targets. Die charakteristischen Reflexe des BaTiO_3 sind in der Abbildung deutlich zu erkennen.

3.1.2 Manganat-Targets

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ kristallisiert in der Perowskitstruktur (vgl. Abschnitt 1.1.2). In dieser Arbeit wurden keramische Targets aus dem ferromagnetischen Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ zum Schichtwachstum eingesetzt. Dafür wurde der Herstellungsprozess unter Berücksichtigung von [199] und [200] entwickelt und optimiert.

3.1.2.1 Bestimmung der Stoffmengen

Ausgangspunkt für die Herstellung sind die Materialien Lanthanoxid (La_2O_3), Kalziumkarbonat (CaCO_3) und Mangandioxid (MnO_2) in einer Reinheit von 99,999 %. Die Reaktionsgleichung zur Bestimmung der molaren Mischungsverhältnisse für Kalziumdotierungen im Bereich zwischen $0,2 \leq x \leq 0,5$ lautet:



Dabei repräsentiert a eine ganze Zahl, deren Wert sich in Abhängigkeit von der Kalziumdotierung ändert.

Zusammensetzung		Parameter		Mischung (molar)		
Formel	La : Ca	x	a	La_2O_3	CaCO_3	MnO_2
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	4 : 1	0,20	10	2	1	5
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$	3 : 1	0,25	16	3	2	8
$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	2 : 1	0,33	6	1	1	3
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	1 : 1	0,50	8	1	2	4

Tabelle 3.2: Überblick über die Parameter und molaren Mischungsverhältnisse für die Herstellung von Targets aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ für ausgewählte Kalziumdotierungen

In Tabelle 3.2 sind für ausgewählte Kalziumdotierungen die Parameter zur Vervollständigung der Reaktionsgleichung 3.1 angegeben. Darüber hinaus sind die molaren Mischungsverhältnisse der oxidischen Ausgangsverbindungen aufgeführt. Durch Einsatz der molaren Massen für die oxidischen Ausgangsverbindungen (La_2O_3 : $325,8092 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; CaCO_3 : $100,0869 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; MnO_2 : $86,93685 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) lassen sich aus den molaren Mischungsverhältnissen die Gewichtsanteile bestimmen.

Tabelle 3.3 gibt für ausgewählte Kalziumdotierungen von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ einen Überblick über die prozentualen Anteile sowie die Mengen in Gramm, die für 12 g Ausgangsmaterial zur Targetherstellung benötigt werden.

3.1.2.2 Kalzinierung

Für die Kalzinierung hat sich eine Temperung bei 950°C für die Dauer von 12 h unter einem Sauerstofffluss von $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ als geeignet ergeben. Bei Temperaturen von weniger als 900°C [201] wandelt sich das Kalziumcarbonat zu Kalziumoxid um und Kohlenstoffdioxid wird frei.



Deutlich höhere Temperaturen können zu Beginn der Sinterung des Pulvers führen. Dies kann z. B. bei Temperaturen um die 1200°C beobachtet werden.

Verbindung	Gewichtsproz. in (%)			Gewichtsanteil pro 12 g		
	La ₂ O ₃	CaCO ₃	MnO ₂	La ₂ O ₃	CaCO ₃	MnO ₂
La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃	54,92	8,44	36,64	6,591 g	1,012 g	4,397 g
La_{0,75}Ca_{0,25}MnO₃	52,18	10,69	37,13	6,262 g	1,282 g	4,456 g
La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃	47,45	14,57	37,98	5,693 g	1,749 g	4,558 g
La_{0,5}Ca_{0,5}MnO₃	37,29	22,91	39,80	4,475 g	2,749 g	4,776 g

Tabelle 3.3: Mengenangaben der oxidischen Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Targets aus La_{1-x}Ca_xMnO₃ für ausgewählte Kalziumdotierungen

3.1.2.3 Pressen der Targets

Die Menge von 5 g bis 6 g ist ausreichend zur Herstellung eines Targets. Vor der Pressung wird das Material erneut drei- bis fünfmal für die Dauer von 10 min im Keramikmörser vermischt. Als Pressdruck hat sich die Pressung der Tabletten mit 2,5 t für die Dauer von 10 min als optimal gezeigt.⁵

3.1.2.4 Sintern der Targets

Für die Sinterung der Targets ist ein Prozess mit einer Temperatur von 1400 °C für die Dauer von 20 h und einem Sauerstoffdurchfluss von 10 $\frac{L}{h}$ geeignet. Die Dichte der Targets kann in Abhängigkeit von der Kalziumkonzentration variieren.⁶

3.1.2.5 Zusammenfassung der optimierten Herstellungsparameter

In Tabelle 3.4 sind die optimierten Parameter für die Herstellung von Targets aus dem Material La_{1-x}Ca_xMnO₃ für Dotierungen ($0,2 \leq x \leq 0,5$) zusammenfassend dargestellt.

Mischen	Kalzinieren	Mörsern	Pressen	Tempern
5 × 10 min	950 °C für 20 h	5 × 10 min	2,5 t für 10 min	1400 °C für 20 h

Tabelle 3.4: Überblick über die Parameter für die Herstellung von Targets aus La_{1-x}Ca_xMnO₃. Beim Kalzinieren und Sintern wurde ein Sauerstoffdurchfluss von 10 $\frac{L}{h}$ eingestellt (vgl. Profil in Abb. 3.4 (a)).

⁵Bei einem Pressdruck von 5 t war im Anschluss an das Pressen eine Vergrößerung der gepressten Tabletten während der Lagerung zu beobachten.

⁶Bei Lanthankalziummanganat mit hohen Kalziumdotierungen ($x > 0,5$) haben die Experimente gezeigt, dass es bei höheren Sintertemperaturen zu einer Festkörperreaktion mit dem Aluminiumoxidschiffchen kommen kann.

In Abbildung 3.4 ist in Teil (a) das optimierte Temperaturprofil für die Sinterung der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Targets gezeigt. Die Gradienten sind an der Kurve markiert. In Abschnitt (b) ist eine θ - 2θ -Messung an einem $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Target dargestellt. Die materialspezifischen Reflexe sind deutlich ausgebildet.

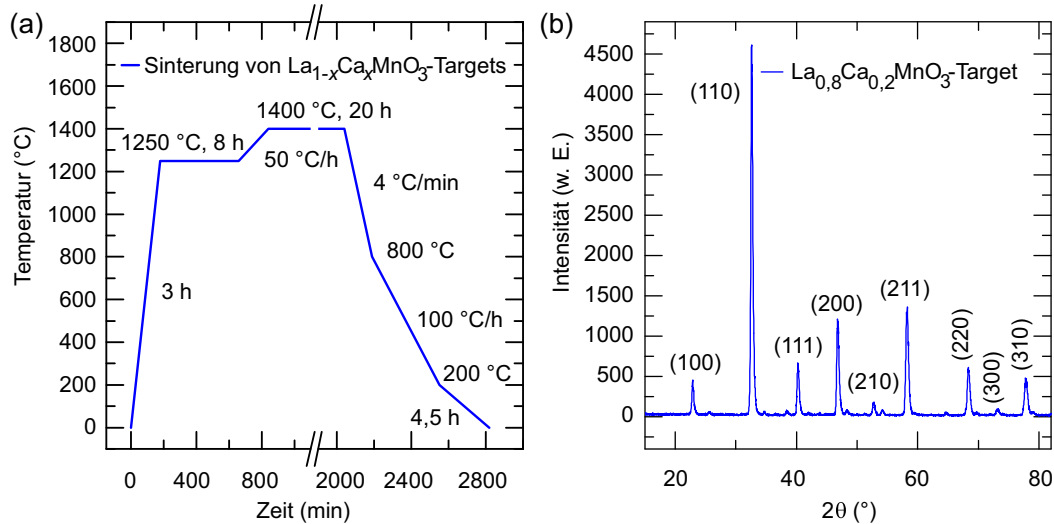


Abbildung 3.4: (a) Optimierte Sinterbedingungen für $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Targets, (b) θ - 2θ -Messung eines gesinterten $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$. Die charakteristischen Reflexe sind an der Kurve markiert.

3.1.3 Zinkoxid-Targets

Zinkoxid kristallisiert in einer hexagonalen Kristallstruktur (vgl. Abschnitt 1.1.1). Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Targets ist Zinkoxid. Es ist in einer Reinheit von 99,9995 % verfügbar. Eine separate Herstellung des Materials ist nicht erforderlich. Für eine optionale Dotierung der Targets mit Aluminium wird Aluminiumoxid (Al_2O_3) verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an dotierten und undotierten Zinkoxid-Targets hergestellt und der Herstellungsprozess unter Berücksichtigung von Informationen aus [202] entwickelt und optimiert.

3.1.3.1 Abwiegen, Mischen und Pressen

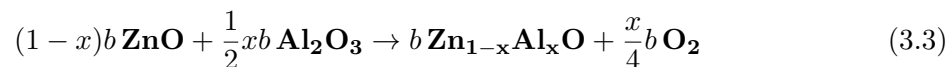
Zur Herstellung eines Targets sind ca. 4 g Zinkoxid erforderlich. Das Material wird fünfmal für die Dauer von jeweils 10 min gemörsert. Es wird ein Mörser aus Achat zum Vermischen und Zerkleinern des Zinkoxids eingesetzt.

Die Pressung der Tabletten mit einem Druck von 2,5 t für die Dauer von 10 min ist optimal. Bei höheren Drücken von ≥ 5 t bekommen die Targets Risse.

3.1.3.2 Dotierung

Die n -Dotierung von Zinkoxid erfolgt standardmäßig über den Einbau von Aluminiumionen anstelle von Zinkionen in das Kristallgitter des Zinkoxids. Bei der Targetherstellung wird das Aluminium in Form von Aluminiumoxid (Al_2O_3) zur Verfügung gestellt.

Die Reaktionsgleichung zur Bestimmung der molaren Mischungsverhältnisse für geringe Aluminiumdotierungen ($x \leq 5\%$) lautet:



Die Größe b steht für eine ganze Zahl. Diese ist abhängig von der Aluminiumdotierung. In Tabelle 3.5 sind für ausgewählte Aluminiumdotierungen die Parameter zur Ergänzung der Reaktionsgleichung 3.3 aufgeführt.

Formel	Parameter		Gewichtsproz.		Gewichtsanteil pro 4 g	
	x	b	ZnO	Al ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃
Zn _{0,995} Al _{0,005} O	0,5 %	800	99,69 %	0,31 %	3,9875 g	0,0125 g
Zn _{0,99} Al _{0,01} O	1 %	400	99,37 %	0,63 %	3,9749 g	0,0251 g
Zn _{0,98} Al _{0,02} O	2 %	200	98,74 %	1,26 %	3,9495 g	0,0505 g

Tabelle 3.5: Überblick über die Parameter und Mischungsverhältnisse für die Herstellung von mit Aluminium dotierten Targets aus Zinkoxid

Über die Verwendung der molaren Massen von Zinkoxid von $81,3894 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und Aluminiumoxid von $101,9613 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ lassen sich die Gewichtsprozent der Ausgangsmaterialien für die Targetherstellung bestimmen. Diese sind zusammen mit den Mengenangaben bezogen auf 4 g Ausgangsmaterial in Tabelle 3.5 angegeben.⁷

3.1.3.3 Sintern

Der Wert für zwei Drittel der Schmelztemperatur von Zinkoxid liegt bei ca. 1350°C . Die optimale Sintertemperatur beträgt 1125°C für die Dauer von 12 h. Bei höheren Temperaturen übersteigt die Dichte der gefertigten Targets den Wert von 95 % der Dichte von Zinkoxideinkristallen.

Um ein eventuelles Sauerstoffdefizit der Targets zu minimieren, wird der Sauerstoffdurchfluss während der Sinterung der Tabletten auf den maximalen Wert von $20 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ eingestellt. Die Sinterung der Zinkoxid-Targets wird im Rohofen (*Heraeus Typ RoF 7/50*) durchgeführt.

3.1.3.4 Zusammenfassung

In Tabelle 3.6 sind die optimierten Parameter für die Herstellung von Zinkoxid-Targets aufgeführt.⁸

⁷Für die Herstellung und Optimierung von Targets aus hexagonalem und kubischem Zinkmagnesiumoxid in verschiedenen Zusammensetzungen sowie von Targets aus Magnesiumoxid sei an dieser Stelle für Details auf [177] verwiesen.

⁸Die Angaben zur Dichte des gefertigten Targets gelten für Zinkoxid ohne zusätzliche Dotierung. Bei Dotierung mit Aluminium (bis zu 2 %) sinkt die Dichte auf einen Wert von bis zu 80 % der Dichte von Einkristallen aus Zinkoxid ab.

Mörsern	Pressen	Tempern	Dichte
$5 \times 10 \text{ min}$	2,5 t für 10 min	1125 °C für 12 h bei $20 \frac{\text{L}}{\text{h}} \text{O}_2$ *	$\approx 95 \%$ **

Tabelle 3.6: Überblick über die Parameter für die Herstellung von Zinkoxid-Targets. (*vgl. Profil in Abb. 3.5 (a); ** der Wert gilt für Targets aus Zinkoxid ohne Dotierung)

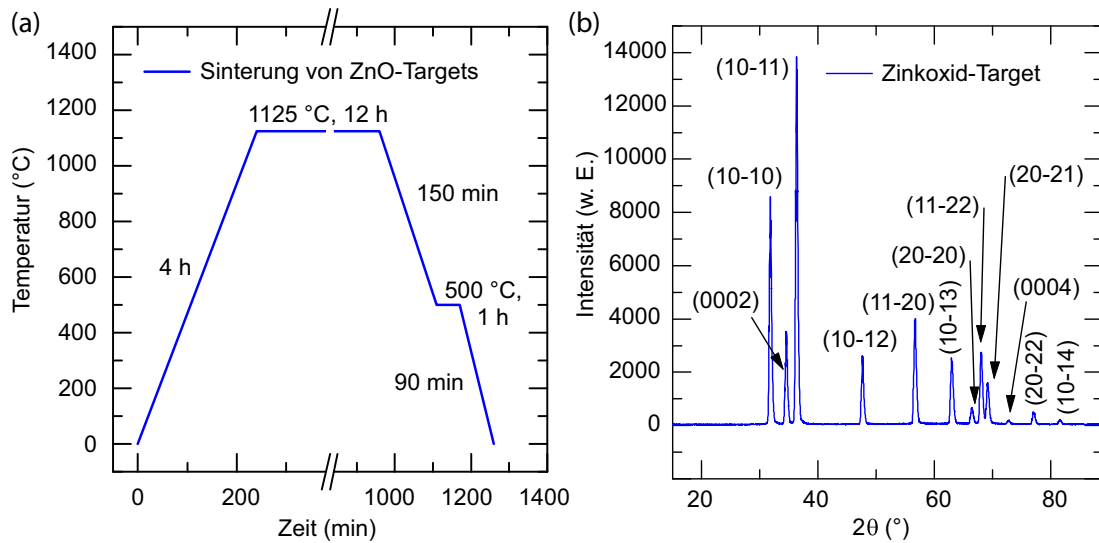


Abbildung 3.5: (a) Optimierte Bedingungen für die Sinterung von Zinkoxid-Targets, (b) θ -2 θ -Messung eines gesinterten Targets. Die charakteristischen Reflexe des Zinkoxids sind an der Kurve markiert.

In Abbildung 3.5 (a) ist das optimierte Profil für die Sinterung der Targets dargestellt. Abbildung 3.5 (b) zeigt die θ -2 θ -XRD-Messung eines Targets aus Zinkoxid. Die für das Material charakteristischen Peaks sind deutlich ausgeprägt und an der Messung gekennzeichnet.

3.1.4 Scandiumaluminiummagnesiumoxid-Targets

Das Material ScAlMgO_4 (SCAM) kristallisiert in der trigonalen YbFe_2O_4 -Struktur, die durch die Raumgruppe $R\bar{3}m$ beschrieben wird [203]. Da das oxidische Material ScAlMgO_4 käuflich nicht zu erwerben ist, bilden die Verbindungen Sc_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und MgO den Ausgangspunkt für die Targetherstellung.

3.1.4.1 Bestimmung der Stoffmengen

Um über eine Festkörperreaktion ScAlMgO_4 zu erzeugen, müssen die polykristallinen Pulver Sc_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und MgO im molaren Verhältnis 1:1:2 gemischt werden (vgl. Reaktionsgleichung 3.4).



Unter der Berücksichtigung der molaren Massen der Ausgangsverbindungen erfolgt die Umrechnung auf die für die Herstellung eines Targets zu verwendenden Mengen (vgl. dazu auch Abschnitt E). Tabelle 3.7 gibt eine Übersicht über die Anteile der Ausgangsstoffe zur Herstellung von ScAlMgO₄-Targets.

Material	Molmassen ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	Mischungsverhältnis		
		molar	Gewicht	pro Target
Sc ₂ O ₃	137,910	1	43,03 %	1,2000 g
Al ₂ O ₃	101,961	1	31,82 %	0,88720 g
MgO	40,304	2	25,15 %	0,70140 g

Tabelle 3.7: Ausgangsstoffe und Mischungsverhältnisse für die Herstellung von Targets aus ScAlMgO₄. Die Reinheit der Ausgangsstoffe beträgt mindestens 99,99 %.

3.1.4.2 Mischen und Pressen der Targets

Die abgewogenen Ausgangsstoffe werden in einem Mörser aus Keramik fünfmal 10 min durchmischt. Anschließend wird das Material in der Hydraulikpresse bei einem Druck von 2,5 t und einer Dauer von 10 min zu Tabletten gepresst.

3.1.4.3 Sintern der Targets

Einen ersten Anhaltspunkt für die Sinterbedingungen geben die Schmelztemperaturen der Ausgangsverbindungen sowie die des fertigen Stoffes. Die Schmelztemperaturen, entnommen aus den Sicherheitsdatenblättern des Herstellers *Alpha Aesar GmbH & Co. KG*, lauten wie folgt: $T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 2000^\circ\text{C}$, $T_{\text{Sc}_2\text{O}_3} = 2485^\circ\text{C}$ sowie $T_{\text{MgO}} = 2852^\circ\text{C}$. Des Weiteren ist in [204] angegeben, dass bei 1900°C ScAlMgO₄ als Schmelze vorliegt. Ein weiterer Anhaltspunkt findet sich in der Veröffentlichung von [203]. Dort wurde für die Synthese von ScAlMgO₄ eine Sinterung bei 1400°C für eine Dauer von acht Tagen durchgeführt.⁹

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Tabletten bei Temperaturen zwischen $1200^\circ\text{C} \leq T \leq 1560^\circ\text{C}$ bei einer Dauer zwischen $15\text{ h} \leq t \leq 96\text{ h}$ Stunden und bei Sauerstoffflüssen von 5 und 10 Litern in der Stunde gesintert. Die besten Ergebnisse bei der Sinterung wurden bei einer Temperatur von $T = 1560^\circ\text{C}$ für eine Dauer von $t = 96\text{ h}$ bei einem Sauerstoffdurchfluss von $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ erreicht. Diese Bedingungen führten zu einem bei der gepulsten Laserablation sehr gut einsetzbaren Target aus ScAlMgO₄ mit einer Dichte von 91% der Einkristalldichte.

In Abbildung 3.6 (a) ist die detaillierte Sinterkurve für Targets aus ScAlMgO₄ (inklusive der Heizrampen) dargestellt. Teil (b) der Abbildung 3.6 zeigt einen Ausschnitt zwischen 8° und 29° von mithilfe der Röntgendiffraktometrie aufgenommenen θ - 2θ -Messungen zweier unter unterschiedlichen Bedingungen gesinteter ScAlMgO₄-Targets. Es ist deutlich zu erkennen,

⁹ Weiterhin muss in die Überlegungen die Wirtschaftlichkeit des Betriebes unseres Hochtemperaturofens *Nabertherm HT08/17* einfließen. Zwar ist eine Maximaltemperatur von ca. 1750°C für einen begrenzten Zeitraum möglich, ein wirtschaftlicher Betrieb mit angemessener Abnutzung ist nur bis ca. 1560°C gegeben.

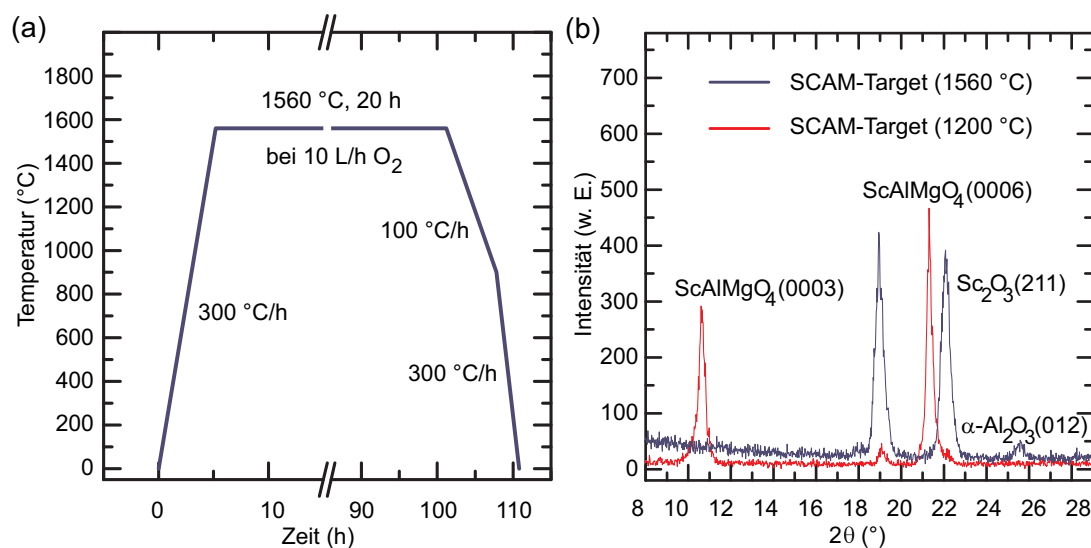


Abbildung 3.6: (a) Optimierte Sinterbedingungen für ScAlMgO_4 -Targets und (b) Ausschnitt aus θ - 2θ -Messungen von bei unterschiedlichen Bedingungen gesinterten ScAlMgO_4 -Targets. Charakteristische Peaks des ScAlMgO_4 sind nur in der Kurve des bei 1560 °C gesinterten Targets vorhanden.

dass bei dem bei niedrigerer Temperatur gesinterten Target die charakteristischen ScAlMgO_4 -Reflexe fehlen, dafür aber die Reflexe der Einzelverbindungen vorhanden sind. Bei dem bei höherer Temperatur unter optimalen Bedingungen gesinterten Target sind hingegen die für ScAlMgO_4 charakteristischen Reflexe vorhanden und die Reflexe der Einzelverbindungen fehlen bzw. sind sehr stark reduziert.

3.1.5 Überblick über die Parameter für die Targetherstellung

Zusammenfassend ist in nachfolgender Tabelle 3.8 eine Übersicht über die Parameter der Targetherstellung der Materialien BaTiO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, ZnO und ScAlMgO_4 gegeben.

	Kalzinieren	Mörsern	Pressen	Tempern
BTO		$3 \times 10 \text{ min}$	$5,0 \text{ t}/10 \text{ min}$	$1250^\circ\text{C}/20 \text{ h}/10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$
LCMO	$950^\circ\text{C}/20 \text{ h}/10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$	$5 \times 10 \text{ min}$	$2,5 \text{ t}/10 \text{ min}$	$1400^\circ\text{C}/20 \text{ h}/10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$
ZO		$5 \times 10 \text{ min}$	$2,5 \text{ t}/10 \text{ min}$	$1125^\circ\text{C}/12 \text{ h}/20 \frac{\text{L}}{\text{h}}$
SCAM		$5 \times 10 \text{ min}$	$2,5 \text{ t}/10 \text{ min}$	$1560^\circ\text{C}/96 \text{ h}/10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$

Tabelle 3.8: Zusammenfassender Überblick über die Parameter für die Herstellung von Targets aus BaTiO_3 (BTO), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO), ZnO (ZO) und ScAlMgO_4 (SCAM)

3.2 Vorbehandlung der Substrate

Um qualitativ hochwertige Dünnschichten und Multilagen aufwachsen zu können, müssen die Substrate bestimmten Anforderungen gerecht werden. Die Eigenschaften des Substrates haben einen entscheidenden Einfluss auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der aufwachsenden Schichten [205, 206].

Zum Beispiel haben die Morphologie, die Zusammensetzung und die kristallografische Orientierung der Substrate einen Einfluss auf die Keimbildung und damit auf das Wachstum der Schichten [207]. Des Weiteren hat die Qualität und die Zusammensetzung der Substratoberfläche Einfluss auf die Art des Wachstums. Dabei haben insbesondere deren Rauheit und chemische Terminierung Auswirkung auf die Wachstumsqualität der ersten Lagen [208]. Auch für die Verwendung von RHEED als *in-situ* Charakterisierungsmethode hat sich eine Vorbehandlung der Substrate als notwendig herausgestellt (vgl. z. B. [209]). Eine atomar glatte und einheitlich terminierte Substratoberfläche ist Voraussetzung für qualitativ hochwertiges, reproduzierbares Wachstum von dünnen Schichten [210].

Gekaufte Substrate haben nach der Auslieferung meist eine optisch polierte Oberfläche. Diese ist weder atomar glatt noch einheitlich terminiert und kann darüber hinaus Rückstände der Politur aufweisen. Außerdem weisen die Substrate, sofern sie zugesägt worden sind, einen variierenden Fehlschnittwinkel auf, dessen Kenntnis wichtig zur Kontrolle des Wachstumsmodus ist [211].

Zur Erreichung einer für reproduzierbare Depositionsergebnisse einsetzbaren Substratoberfläche ist eine materialspezifische Oberflächenbehandlung notwendig. Ziel der Oberflächenbehandlung ist die Herstellung einer atomar glatten, einheitlich terminierten Substratoberfläche. Zur Vorbehandlung können chemische oder thermische Methoden bzw. kann eine Kombination aus beiden Methoden eingesetzt werden.

Im folgenden Abschnitt sind die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten, angepassten und entwickelten Methoden zur Vorbehandlung von Substraten für das epitaktische Wachstum von oxidischen Dünnschichten dargestellt. Dabei wird u. a. auch auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der Substrate sowie auf den Stand der Technik bzw. den Ausgangspunkt für die Untersuchung der materialspezifischen Methoden zur Vorbehandlung eingegangen. Zur Untersuchung der Oberfläche wurden im Wesentlichen die experimentellen Methoden der Rasterkraftmikroskopie und des *in-situ*-RHEED eingesetzt. Die Ergebnisse der optimierten und angepassten Vorbehandlungen werden dargestellt und diskutiert.

3.2.1 Strontiumtitanat

Das Material Strontiumtitanat hat sich ursprünglich als Substrat beim epitaktischen Wachstum von Hochtemperatursupraleitern etabliert (vgl. z. B. [212]). Mittlerweile wird SrTiO_3 für viele oxidische Materialien in unterschiedlichen Bereichen als Substrat eingesetzt. Aufgewachsen werden neben den Hochtemperatursupraleitern beispielsweise oxidische Manganate, Ferroelektrika (z. B. BaTiO_3) oder Heterostrukturen aus $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ zur Erzeugung von zweidimensionalen Elektronengasen an der Grenzfläche [96].

SrTiO_3 ist reaktionsträge. Das Material eignet sich zur elektrischen Vermessung von darauf aufgetragenen Schichten, da es aufgrund seiner Bandlücke elektrisch isolierende Eigenschaften

aufweist. Es hat eine Dichte von $5,21 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Der Schmelzpunkt liegt bei 2353 K [205]. Eine Übersicht über verschiedene Eigenschaften von Strontiumtitanat findet sich z. B. in [213].

3.2.1.1 Kristallstruktur

Das Material SrTiO_3 (STO) kristallisiert bei Raumtemperatur in der Perowskitstruktur. Es besitzt einen Toleranzfaktor von $\alpha = 1,009$ und damit ein kubisches Kristallsystem. Die Gitterkonstante beträgt $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ nm}$ [214]. Die Bezeichnung der Raumgruppe des Kristallsystems von SrTiO_3 lautet $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Unterhalb einer Temperatur von 108 K findet ein Phasenübergang zweiter Ordnung in die tetragonale Struktur der Raumgruppe I4/mcm statt [211, 215].

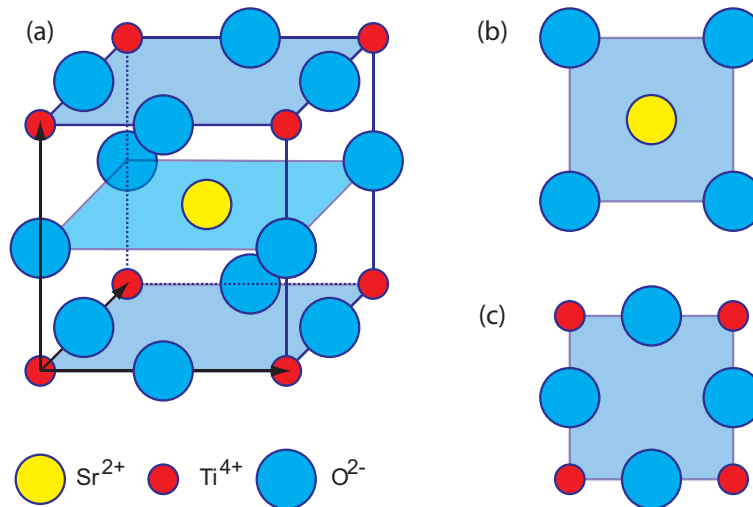


Abbildung 3.7: (a) Schematische Darstellung der Einheitszelle von SrTiO_3 , (b) Darstellung der Struktur der SrO -terminierten Oberfläche und (c) Darstellung der Struktur der TiO_2 -terminierten Oberfläche

In Teil (a) von Abbildung 3.7 ist die Einheitszelle der kubischen Perowskitstruktur von SrTiO_3 gezeigt. In der Mitte der Einheitszelle befindet sich das A-Kation, welches den größeren Ionenradius besitzt, das Strontium. Das B-Kation mit dem kleineren Radius, in diesem Fall das Übergangsmetall Titan, besetzt die acht Ecken des Kubus. Die Sauerstoffanionen befinden sich jeweils auf der Mitte der Würfelkanten (vgl. z. B. [216]).

Der SrTiO_3 -Kristall besteht in $[001]$ -Richtung aus einer Abfolge von alternierenden TiO_2 - und SrO -Ebenen (vgl. 3.7 (b) und (c)). Damit ergeben sich zwei mögliche, nicht polare Terminierungen für die (001) -Oberfläche [217]. Beide Oberflächen sind thermodynamisch stabil, wobei die TiO_2 -Terminierung oberflächenenergetisch gesehen die günstigere Terminierung ist (vgl. z. B. [211]).

3.2.1.2 Ausgangspunkt

Zur Vorbehandlung von SrTiO_3 -Substraten für den Einsatz bei der gepulsten Laserdeposition existieren in der Literatur eine Vielzahl an Veröffentlichungen, in denen die Erzeugung einer atomar glatten, einheitlich terminierten Oberfläche behandelt wird. Ein guter Überblick über die Vorbehandlung von SrTiO_3 -Substraten findet sich in folgenden Arbeiten: [216] und [211].

Die optisch polierte Oberfläche von gekauften SrTiO_3 -Substraten weist im Anschluss an das Zugsägen eine uneinheitliche Terminierung der Oberfläche auf. Dabei sind TiO_2 und SrO gleich häufig an der Oberfläche vorhanden. Die beiden Terminierungen sind durch Stufen der Höhe einer halben Einheitszelle des SrTiO_3 ($h = 0,5 \cdot 0,3905 \text{ nm}$) getrennt [210].

Prinzipiell ist es möglich, einheitlich terminierte Oberflächen mit jeweils einer der beiden Terminierungen zu erzeugen. Für die meisten Anwendungen ist eine einheitlich terminierte TiO_2 -Oberfläche ausreichend. Eine SrO -Terminierung kann durch das Aufwachsen einer Monolage von SrO auf eine TiO_2 -terminierte Substratoberfläche erreicht werden.¹⁰ Im Rahmen dieser Arbeit werden SrTiO_3 -Substrate mit TiO_2 -terminierter Oberfläche eingesetzt. Im Folgenden wird daher nur auf die Erzeugung dieser Art der Oberflächenterminierung eingegangen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen zur Vorbehandlung von SrTiO_3 -Substraten von Koster et al. (vgl. [208]) waren zum einen eine rein thermische Vorbehandlung bei 950°C für die Dauer von 30 Minuten aus [219], mit der es möglich war, eine Terrassenstruktur an der Oberfläche zu erzeugen. Zum anderen waren es Untersuchungen von Kawasaki et al. [220, 221], die eine einheitlich TiO_2 -terminierte Oberfläche über einen zehnminütigen Ätzworgang in gepufferter Flußsäure erreichten. Die dort durchgeführten Untersuchungen ergaben für die Erzeugung der Terrassenstruktur mittels der Temperbehandlung eine deutliche Abhängigkeit des Ergebnisses vom Fehlschnittwinkel der Substrate. Für einen Winkelbereich von $0,1^\circ$ bis $0,3^\circ$ stellte sich eine Temperung für die Dauer von vier Stunden bei 950°C als geeignet heraus. Außerdem zeigte sich, dass die rein chemisch behandelte Oberfläche deutlich rauer ist als die einer Temperbehandlung unterzogene.

Da das Ergebnis des Ätzworganges stark von der Dauer und dem pH-Wert der eingesetzten Lösung abhängig ist, wurden in [210] weitere Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigten, dass eine stabile Methode zur TiO_2 -Terminierung der Oberflächen von SrTiO_3 -Substraten aus einer Kombination einer mehrstufigen chemischen Behandlung und einer Temperbehandlung unter Sauerstoffatmosphäre besteht.

3.2.1.3 Präparation der SrTiO_3 -Substrate

Trotz in der Literatur existierender Vorgehensweisen zur Erzeugung einer einheitlichen Oberflächenterminierung von SrTiO_3 -Substraten ist eine direkte Übernahme des Prozesses nicht möglich. Zum einen existieren unterschiedliche und teilweise unvollständige Angaben zum Prozess, zum anderen ist das Ergebnis stark von verschiedenen Faktoren wie dem Equipment und den Eigenschaften der Substrate abhängig. Daher musste der Prozess für unsere Substrate mit unserer Ausrüstung neu eingefahren und optimiert werden.

Im Folgenden werden unsere Untersuchungen zur Präparation der Oberfläche von SrTiO_3 -Substraten präsentiert. Der optimale Prozess besteht aus einer Kombination einer chemischen und thermischen Vorbehandlung. Es werden die chemische Vorbehandlung, der Tempersschritt und die optimalen Parameter zur Erzeugung einer TiO_2 -terminierten Oberfläche beschrieben.¹¹

¹⁰Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass eine SrO -Terminierung auch über einen Tempersschritt erreicht werden kann [218].

¹¹Für Informationen vergleiche auch [172, 173, 175, 177, 178]

Chemische Vorbehandlung

Die chemische Vorbehandlung dient zur Erzeugung einer einheitlich terminierten Oberfläche. Zur Erzeugung einer TiO_2 -terminierten Oberfläche bei SrTiO_3 empfiehlt sich folgende prinzipielle Vorgehensweise (vgl. [211, 216]):

Im ersten Schritt wird die Oberfläche der Substrate mit destilliertem Wasser in Verbindung gebracht. Dadurch findet folgende chemische Reaktion mit den SrO -Anteilen der Oberfläche statt:



Die TiO_2 -Bindungen sind stabil und bleiben unverändert. In einem zweiten Schritt werden die nicht stabilen Verbindungen SrCO_3 und $\text{Sr}(\text{OH})_2$ durch einen Ätzschritt in NH_4 -gepufferter HF-Lösung entfernt. Zurück bleibt eine TiO_2 -terminierte Oberfläche.

Die praktische Vorgehensweise bei der Vorbehandlung ist folgendermaßen: Zunächst werden die Substrate gereinigt. Dazu werden sie für jeweils drei Minuten zweimal in Aceton und einmal in Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit gasförmigem Stickstoff getrocknet. Für den ersten Schritt der chemischen Vorbehandlung werden die Substrate in ein Becherglas gegeben, welches mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Das Becherglas wird für die Dauer des Prozessschrittes in einem Ultraschallbad, das bei mittlerer Stufe betrieben wird, positioniert. Der Ätzvorgang findet unter einem Abzug statt. Das Substrat wird auf einen Halter gelegt und für die Dauer des Ätzvorganges in mit NH_4 gepufferte HF-Lösung getaucht. Nun wird es in drei aufeinanderfolgenden Schritten jeweils für die Dauer von 10 s zur Spülung in Gefäße mit einer 1:1-Mischung von Isopropanol und Methanol getaucht. Zum Abschluss werden die Substrate mit Stickstoff getrocknet. Das Ergebnis des Ätzvorganges wird unter dem Rasterkraftmikroskop kontrolliert.

Für reproduzierbare Ergebnisse ist der erste Schritt der chemischen Vorbehandlung, d. h. die Reaktion des Strontiumoxids mit dem destillierten Wasser wichtig. Durch diesen Reaktionsschritt wird der zweite Prozessschritt stabiler und weniger abhängig vom pH-Wert der Lösung und der Dauer des Ätzprozesses (vgl. [210]). Außerdem wird die Entstehung von *Etchpits* weitestgehend vermieden. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dauer des Reaktionsschrittes mit destilliertem Wasser einen entscheidenden Einfluss auf die einheitliche Terminierung der Oberfläche hat. Bei zu geringer Dauer entstehen im Anschluss an die thermische Vorbehandlung Doppelstufen aus SrO und TiO_2 . Die Terrassen haben in diesem Fall einen Abstand, welcher der halben Höhe der Einheitszelle des Strontiumtitanats entspricht (vgl. Abbildung 3.8 (c) und (d)). Für eine einheitliche TiO_2 -Terminierung ist eine Reaktion von SrO mit H_2O für die Dauer von mindestens 15 Minuten erforderlich. Bei geeigneter Durchführung der chemischen Vorbehandlung ergibt sich eine TiO_2 -terminierte Substratoberfläche. Auf dieser Oberfläche sind Stufen zu erkennen, die Ausfransungen an den Rändern aufweisen. Die Höhe der Stufen entspricht der Höhe einer Einheitszelle des SrTiO_3 von 3,905 nm (vgl. Abbildung 3.8 (a) und (b)).

Thermische Vorbehandlung

Der Prozess der thermischen Vorbehandlung folgt im Anschluss an die chemische Vorbehandlung. Die Ausgangsoberfläche der SrTiO_3 -Substrate für den Prozess ist bereits einheitlich TiO_2 -terminiert. Die thermische Vorbehandlung dient dem Ausheilen der Defekte, die nach der chemischen Behandlung an der Oberfläche vorhanden sind.

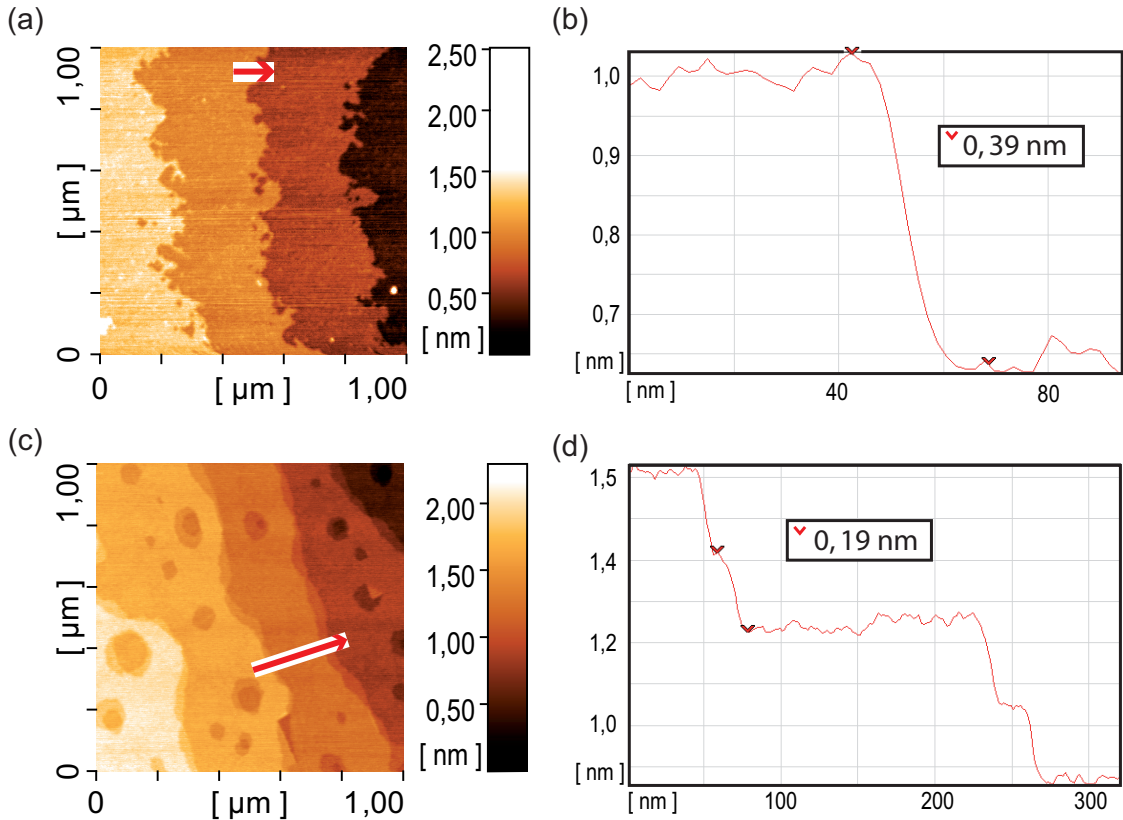


Abbildung 3.8: (a) AFM-Aufnahme und (b) zugehöriges Höhenprofil eines SrTiO_3 -Substrates, das im Anschluss an die chemische Vorbehandlung eine TiO_2 -terminierte Oberfläche aufweist. Es sind deutliche Ausfransungen an den Rändern der Stufen zu erkennen. Die Höhe der Stufen entspricht der Höhe einer Einheitszelle des SrTiO_3 . (c) AFM-Aufnahme und (d) zugehöriges Höhenprofil eines SrTiO_3 -Substrates, an dem die thermische Vorbehandlung im Anschluss an eine nicht unter optimalen Bedingungen durchgeführte chemische Vorbehandlung erfolgt ist. Die Oberfläche ist nicht einheitlich terminiert. Die Abstände der einzelnen Terrassen entsprechen der Höhe einer halben Einheitszelle des SrTiO_3 .

Die praktische Vorgehensweise bei der thermischen Vorbehandlung sieht folgendermaßen aus: Für die Temperung wird ein Rohrofen des Types *RoF 7/50* der Firma *Heraeus* eingesetzt.¹² Die Substrate werden in gleichmäßigen Abständen in einem Schiffchen aus Aluminiumoxid platziert, welches mittig im Rohrofen positioniert wird. Der Prozess findet unter konstantem Sauerstoffzufluss von üblicherweise $10 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ statt.

Während der Temperung von SrTiO_3 -Substraten finden an der Oberfläche folgende Vorgänge statt (vgl. [208]): Bis zu Temperaturen von $T \leq 700^\circ\text{C}$ finden keine Rekristallisationsprozesse statt. Es werden lediglich organische Verunreinigungen sowie an der Oberfläche verbliebene Feuchtigkeit entfernt. Dadurch wird das auf der Substratoberfläche, zuvor durch Schleifrückstände verdeckte, Terrassenmuster der gemischten SrO - und TiO_2 -Terminierung sichtbar. Ab einer Temperatur von $T \approx 800^\circ\text{C}$ beginnt die Rekristallisation. Die gezackten Stufenkanten beginnen sich zu begradigen. Darüber hinaus heilen vorhandene Defekte inner-

¹²Mit dem Rohrofen ist maximal eine Temperatur von $T = 1250^\circ\text{C}$ möglich. Der Heizgradient beträgt $\approx 250^\circ\text{C}$ pro Stunde.

halb der Stufenoberflächen aus. Für Temperaturen größer $T \approx 1050^\circ\text{C}$ beginnen die Stufen zusammenzuwachsen. Dabei entsteht eine Terrassenstruktur an der Oberfläche, deren Stufenhöhe mehrere Vielfache der Höhe einer Einheitszelle des SrTiO_3 aufweisen.

Der Prozess der Temperung wird in dieser Arbeit im Vorbehandlungsprozess für SrTiO_3 -Substrate mit bereits einheitlich TiO_2 -terminierter Oberfläche eingesetzt. Es wird daher der Temperaturbereich benötigt, in dem Rekristallisation stattfindet, aber kein Zusammenwachsen der Stufen auftritt. In diesem Temperaturbereich hat sich $T = 950^\circ\text{C}$ als geeignet für die Begradigung der Terrassenkanten auf den SrTiO_3 -Oberflächen herausgestellt (vgl. [208]). Die Zeiten für die Temperung variieren in Abhängigkeit vom Fehlschnittwinkel.

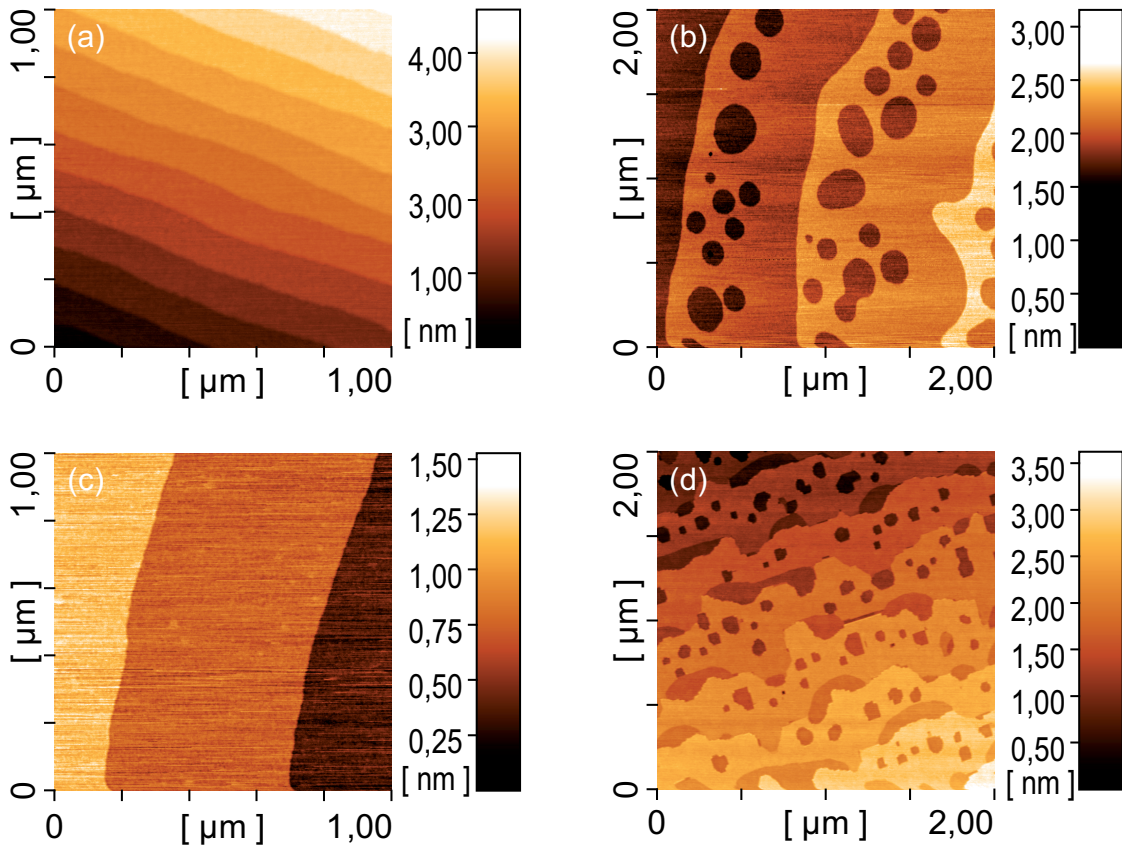


Abbildung 3.9: AFM-Messungen der Oberfläche an chemisch und anschließend unter unterschiedlichen Bedingungen thermisch vorbehandelten SrTiO_3 -Substraten: (a) und (c) AFM-Aufnahmen von TiO_2 -terminierten Oberflächen mit Stufen in der Höhe einer Einheitszelle bei unterschiedlichen Fehlschnittwinkeln (Anmerkung: Die Temperzeiten wurden dem Fehlschnittwinkel angepasst). (b) und (d) AFM-Aufnahmen von TiO_2 -terminierten Oberflächen, auf denen (b) wellige Stufenkanten bzw. nicht ausgeheilte Löcher in den Stufen aufgrund der für den Fehlschnittwinkel zu gering gewählten Temperzeit und (d) unregelmäßige, von Löchern durchsetzte Terrassen mit mehrfacher Höhe der Höhe einer Einheitszelle des SrTiO_3 aufgrund einer zu langen Temperzeit bzw. einer zu hohen Temperatur zu erkennen sind.

Wir haben unter verschiedenen Bedingungen Temperversuche an den SrTiO_3 -Substraten durchgeführt. Dabei wurden die Temperaturen zwischen $T = 950^\circ\text{C}$ und $T = 1000^\circ\text{C}$ bei Dauern zwischen 30 Minuten und 2 Stunden variiert. Eine Auswahl an AFM-Aufnahmen, welche die verschiedenen auftretenden Phänomene zeigen, ist in Abbildung 3.9 dargestellt. In Teil

(a) und (c) sind AFM-Aufnahmen von getemperten TiO_2 -terminierten SrTiO_3 -Oberflächen mit unterschiedlichen Fehlschnittwinkeln gezeigt. Das Ausheilen der Defekte sowie der Ausfransungen in den Stufen ist in beiden Fällen gelungen.¹³

In Teil (b) und (d) von Abbildung 3.9 sind getemperte Oberflächen von SrTiO_3 -Substraten, bei denen die Zeit der thermischen Vorbehandlung zu kurz (b) bzw. zu lang (d) war, dargestellt. Durch die hohe Stufenbreite sind in Abb. 3.9 (b) die Löcher in den Terrassen nicht vollständig ausgeheilt, außerdem haben die Ausfransungen in den Kanten der Stufen, welche nach der chemischen Vorbehandlung vorhanden waren, zu Welligkeiten der Kanten geführt. In Abb. 3.9 (d) ist zu erkennen, dass die Terrassen unregelmäßig zusammengewachsen sind und Abstände in der Größenordnung von mehreren ganzzahligen Vielfachen der Höhe der Einheitszelle des SrTiO_3 aufweisen. Dies begründet sich durch eine zu lange Dauer bzw. zu hohe Temperatur der thermischen Vorbehandlung.

Unsere Untersuchungen bestätigen die Abhängigkeit der Temperbedingungen vom Fehlschnittwinkel. Um optimale Ergebnisse zu erreichen, ist eine Vorauswahl von Substraten vor Beginn des Temperprozesses mit einheitlichem Fehlschnittwinkel erforderlich. Des Weiteren zeigte sich, dass für den Einsatz als Substrat für das Wachstum von qualitativ hochwertigen Schichten, neben einer einheitlichen Terminierung und einer atomar glatten Oberfläche, Stufen mit der Höhe einer Einheitszelle und einer großen Stufenbreite wichtig sind. Das Vorhandensein von geraden Stufenkanten ist hingegen weniger entscheidend für die Entstehung des zweidimensionalen Wachstumsprozesses.

Optimale Vorbehandlung

In Tabelle 3.9 sind die für unseren Prozess im Rahmen dieser Arbeit optimierten Parameter zur Vorbehandlung von SrTiO_3 angegeben.

Vorbehandlung (100)- SrTiO_3 mit TiO_2 -Terminierung	
chemisch	15 min in destilliertem Wasser; 30 s in NH_4 -gepufferte HF-Lösung
thermisch	950 °C für 1 h 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O_2 , Rampen : 4 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$

Tabelle 3.9: Parameter für die Vorbehandlung der SrTiO_3 -Substrate. Im Ergebnis ist die Oberfläche atomar glatt, weist Stufen in der Höhe einer Einheitszelle auf und ist einheitlich TiO_2 -terminiert.

Mit den optimierten Parametern ergibt sich eine atomar glatte, einheitlich TiO_2 -terminierte Substratoberfläche mit Stufen in der Höhe einer Einheitszelle (vgl. Abbildung 3.10).¹⁴

¹³Die Temperzeit der Substrate wurde dafür dem Fehlschnittwinkel angepasst.

¹⁴Je nach Fehlschnittwinkel der Substrate sind Dauer und Temperatur des Temperschlittes anzupassen. Das Ergebnis der Vorbehandlung ist mit dem Rasterkraftmikroskop zu kontrollieren.

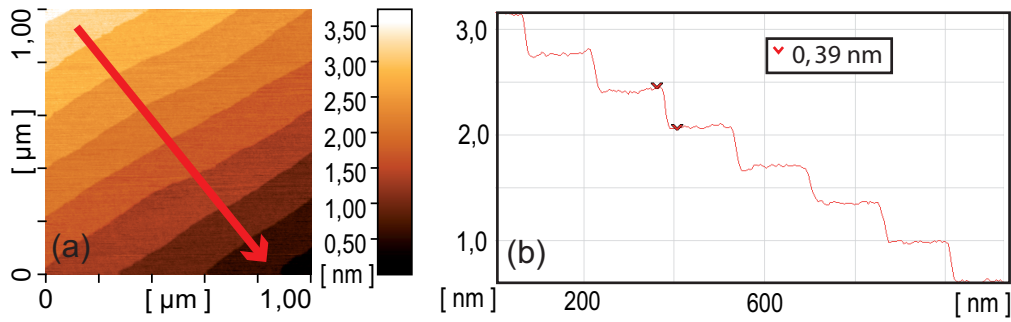


Abbildung 3.10: (a) AFM-Aufnahme der Oberfläche eines unter optimalen Bedingungen vorbehandelten SrTiO_3 -Substrates. Die Oberfläche ist atomar glatt und einheitlich TiO_2 -terminiert. (b) Höhenprofil der Oberfläche. Die Stufen weisen die Höhe einer Einheitszelle auf.

3.2.2 Neodymgallat

Das Material NdGaO_3 (NGO) kristallisiert bei Raumtemperatur in der orthorhombischen Struktur (Raumgruppe: $\text{Pbn}2_1$ [222]) mit den Gitterkonstanten $a = 0,543 \text{ nm}$, $b = 0,550 \text{ nm}$ und $c = 0,771 \text{ nm}$ [223].¹⁵ Der Kristall eignet sich insbesondere aufgrund seiner dielektrischen Eigenschaften gut als Substrat für Anwendungen mit Mikrowellen [225]. Ein weiterer Vorteil von NdGaO_3 ist die Nichtexistenz von strukturellen Phasenübergängen unter einer Temperatur von 900°C [211].

Der NdGaO_3 -Kristall (vgl. Abbildung 3.11) hat in (110)-Orientierung eine perowskit-ähnliche pseudokubische Substruktur [226] mit Gitterkonstanten von $a_{\text{pc}} = 0,38669 \text{ nm}$ und $c_{\text{pc}} = 0,38579 \text{ nm}$ [227].

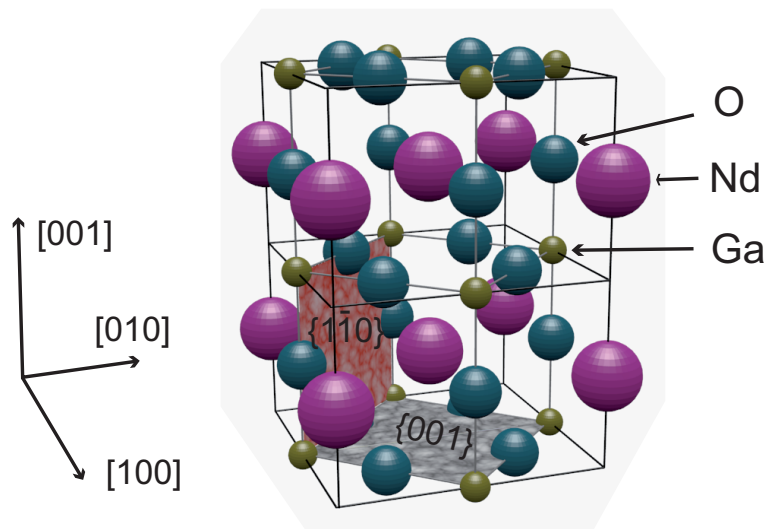


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der orthorhombischen Kristallstruktur des NdGaO_3 . Die pseudokubische Substruktur ist in der Darstellung markiert (angelehnt an [226]).

¹⁵Für ausführliche Informationen zur Variation der Gitterkonstanten mit der Temperatur vergleiche [224].

3.2.2.1 Ausgangspunkt

Über eine thermische Vorbehandlung von (110)-NdGaO₃-Substraten zur Erzeugung einer atomar glatten Oberfläche zur Verbesserung der Qualität der aufgewachsenen Schichten wird in [228] berichtet. Die Substrate wurden für ca. eine Stunde bei 950 °C in Sauerstoffatmosphäre getempert. Nach der Vorbehandlung war auf der Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Oberfläche eine gleichmäßige Terrassenstruktur mit einer Stufenhöhe von ca. 0,4 nm zu erkennen. Die Terminierung der Oberfläche wurde in der oben erwähnten Literaturangabe nicht untersucht.

Als Oberflächenterminierung für NdGaO₃ kommen entweder eine GaO₂- oder eine NdO-Lage in Frage. Eine einheitliche Terminierung der Oberfläche von Substraten aus NdGaO₃ wurde in [227] erreicht. Über eine Temperung von Substraten, deren Oberfläche (100)-orientiert ist, bei einer Temperatur von 1000 °C für zwei Stunden an der Luft wurde eine NdO-Terminierung (A-Seite) realisiert und nachgewiesen.

Detaillierte Untersuchungen über die Terminierung der (100)- und (110)-Oberflächen von NdGaO₃-Substraten wurden in [211] durchgeführt. Es ergab sich, dass die Art der Oberflächenterminierung über die Parameter bei der Temperung beeinflusst werden kann. Das heißt, eine einheitliche Terminierung der Oberfläche ist ohne einen chemischen Behandlungsschritt möglich. Die GaO₂-terminierte Oberfläche hat einen größeren Sauerstoffanteil als die NdO-terminierte. Beim Erhitzen wird die GaO₂-Oberfläche instabil. Falls nicht während der Temperung genügend Sauerstoff nachgeliefert wird, wandern die Ga-Atome in das Innere des Kristalls und gleichzeitig bleiben die Nd-Atome an der Oberfläche zurück. In Bezug auf die Temperbedingungen für entsprechende Oberflächenterminierungen bedeutet dies, dass bei niedrigen Temperaturen in Sauerstoffatmosphäre die Ausbildung einer GaO₂-terminierten Oberfläche möglich ist und bei einer Temperung bei höheren Temperaturen an der Luft die Bildung einer NdO-terminierten Oberfläche begünstigt wird.

Die detaillierten Untersuchungen in [211] zeigen, dass die Temperbedingungen für die Terminierung der Oberfläche der Substrate stark von der Orientierung und dem Fehlschnittwinkel der Substrate abhängig sind. Deswegen wurde in obiger Literaturangabe auch die chemische Vorbehandlung zur Unterstützung der Terminierung der Substratoberfläche untersucht. Es zeigte sich auch, dass die Ergebnisse der chemischen Vorbehandlung stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Substrate abhängig sind, für die GdO₂-Terminierung aber zuverlässige Ergebnisse liefern. Insgesamt ist eine einheitliche Terminierung der NdGaO₃-Substratoberfläche möglich, aber schwierig, da diese stark von den Parametern der Substrate und des Vorbehandlungsprozesses abhängt.

3.2.2.2 Präparation der Neodymgallat-Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden (110)-NdGaO₃-Substrate in der Größe von 10 mm × 10 mm eingesetzt. Die Substrate wurden von der Firma *CrysTec GmbH* mit der *Czochralski*-Methode gezüchtet und mit einseitig polierter Oberfläche geliefert.

Die NdO-Terminierung der Oberfläche erfolgt mithilfe der thermischen Vorbehandlung. Zur Optimierung der Vorbehandlung wurden die Substrate bei unterschiedlichen Bedingungen getempert. Dabei wurden Temperatur und Dauer sowie Aufheizgeschwindigkeit folgendermaßen variiert: Die Temperatur wurde zwischen 950 °C und 1000 °C, die Dauer wurde zwischen 20 min und 120 min und die Heizgeschwindigkeit wurde zwischen $4 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ und $18 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ variiert.

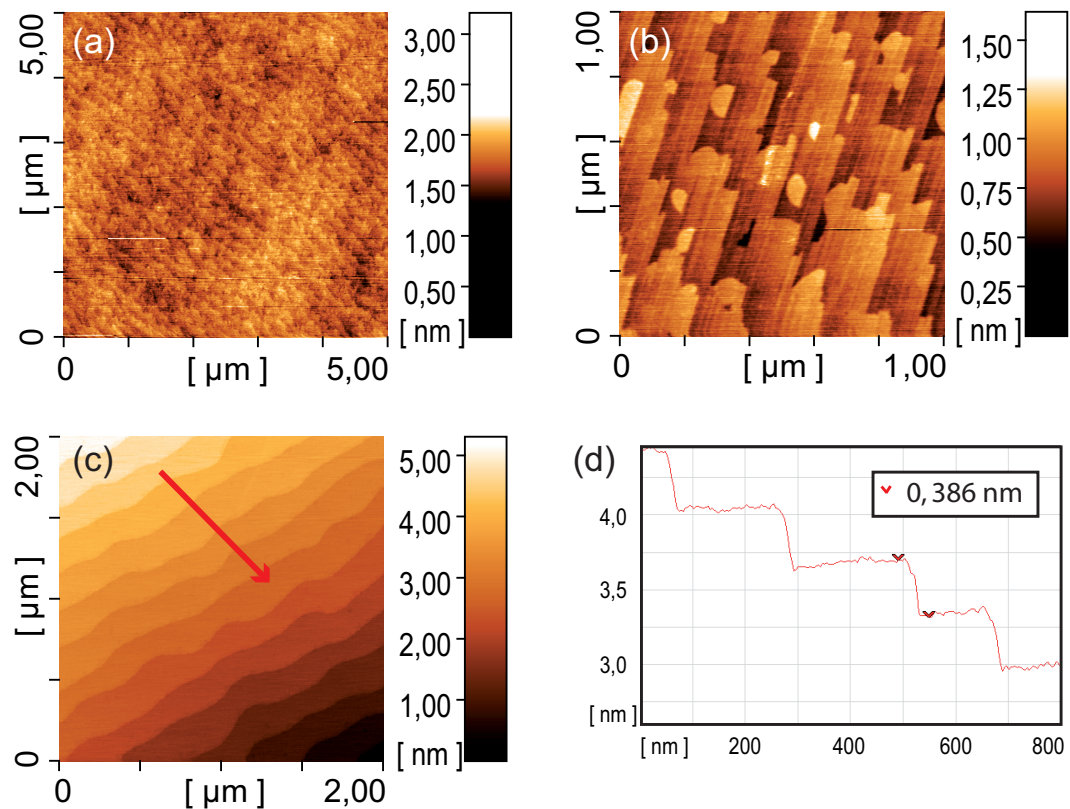


Abbildung 3.12: AFM-Messungen der Oberfläche von NdGaO_3 -Substraten: (a) AFM-Aufnahme der Oberfläche eines gereinigten und unbehandelten und (b) eines bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Stunden an Luft getemperten NdGaO_3 -Substrates. (c) AFM-Aufnahme eines zur NdO -Terminierung der Oberfläche unter optimierten Bedingungen (30 Minuten bei $950\text{ }^\circ\text{C}$) an Luft getemperten NdGaO_3 -Substrates mit (d) zugehörigem Höhenprofil. Die Oberfläche ist einheitlich terminiert und setzt sich aus Terrassen zusammen, deren Höhenunterschied mit $0,386\text{ nm}$ der Höhe der pseudokubischen Einheitszelle entspricht.

In Abbildung 3.12 sind AFM-Messungen von unter verschiedenen Bedingungen getemperten NdGaO_3 -Substraten gezeigt. Die besten Ergebnisse für die thermische Vorbehandlung brachte die Temperung der Substrate an der Luft für eine Dauer von 30 Minuten bei einer Temperatur von $950\text{ }^\circ\text{C}$ sowie die Verwendung von Heizrampen von ca. $18\text{ }^\circ\text{C}_{\text{min}}$. Bei geeignetem Fehlschnittwinkel ($0,1^\circ$ bis $0,2^\circ$) ist die Substratoberfläche im Anschluss an die thermische Vorbehandlung einheitlich NdO -terminiert (vgl. Abb. 3.12 (c)). Diese weist eine terrassenartige Struktur auf. Die Höhe der einzelnen Stufen entspricht mit $0,386\text{ nm}$ der Höhe der pseudokubischen Einheitszelle.

Vorbehandlung (110)- NdGaO_3 mit NdO -Terminierung	
thermisch	$950\text{ }^\circ\text{C}$ für 0,5 h an Luft (Rampen: $18\text{ }^\circ\text{C}_{\text{min}}$)

Tabelle 3.10: Parameter für die Vorbehandlung von (110)- NdGaO_3 -Substraten

Tabelle 3.10 zeigt zusammenfassend die Parameter der optimierten Vorbehandlung für die NdO-Terminierung von (110)-NdGaO₃-Substraten. Für Informationen zur Optimierung der Vorbehandlung siehe auch [175, 178, 229].

3.2.3 Magnesiumoxid

Auch bei MgO-Substraten hat die Art der Vorbehandlung Einfluss auf die Qualität der aufgetragenen Schicht. Der Einfluss bezieht sich sowohl auf das Wachstum und die hiermit verbundene strukturelle Qualität als auch auf die elektrischen Eigenschaften, die wichtig sind in Hinblick auf die Herstellung von Bauelementen (vgl. z. B. [207, 230, 231]). Details zum Prozess sowie die Parameter der Vorbehandlung sind im Anhang F.1 dargestellt.

3.2.4 Lanthanaluminat

Die Vorbehandlung der Oberfläche der LaAlO₃-Substrate erfolgt über einen zweistufigen Prozess bestehend aus einer thermischen und einer chemischen Behandlung (vgl. [96, 211, 227, 232]). Details zu Prozess und Parametern der Vorbehandlung finden sich im Anhang F.2.

3.2.5 LSAT

(La,Sr)(Al,Ta)O₃ (LSAT) ist ein gemischter Kristall aus den beiden Perowskiten LaAlO₃ und Sr₂AlTaO₆. Das Verhältnis zwischen den Anteilen beträgt: (LaAlO₃)_{0,29} – (Sr₂AlTaO₆)_{0,35} [233–235]. Die Vorbehandlung der LSAT-Substrate erfolgt thermisch (vgl. [211, 227]). Details zum Prozess sowie die Parameter der Vorbehandlung finden sich im Anhang F.3.

3.2.6 Saphir

Saphir (α-Al₂O₃) kristallisiert in der rhomboedrischen Struktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Struktur kann auch über eine hexagonale Einheitszelle bestehend aus 12 Al³⁺ und 18 O²⁻-Ionen mit den Gitterkonstanten $a = b = 0,476$ nm und $c = 1,299$ nm beschrieben werden [35].

In Abbildung 3.13 ist eine schematische Darstellung der Saphirkristallstruktur mit den beiden möglichen Einheitszellen gezeigt. Betrachtet man die Struktur der hexagonalen Einheitszelle in c -Richtung, ergibt sich eine Lagenstruktur [236, 237] aus sieben Ebenen O²⁻-Ionen (in dichtester Packung mit AB-Stapelung) eingeschlossen von 12 Al³⁺-Ebenen (mit drei unterschiedlichen Atomanordnungen). Da der Radius der Sauerstoffionen ca. dreimal so groß ist wie der der Aluminiumionen, bedeutet dies, übertragen auf eine entsprechende Substratoberfläche mit leichtem Fehlschnittwinkel, dass sich eine Terrassenstruktur aus dem Sauerstoff-Untergitter ergibt mit einer niedrigsten Stufenhöhe von einem Sechstel der c -Achse ($\frac{c}{6} \approx 0,216$ nm).¹⁶

3.2.6.1 Stand der Literatur

Eine Temperung von Saphirkristallen führt unter geeigneten Bedingungen zu einer Oberflächenstruktur bestehend aus Terrassen, deren Oberfläche atomar glatt ist (vgl. z. B. [238]). Die Temperbehandlung kann daher zur Verbesserung der Substratoberfläche benutzt werden [35].

¹⁶Für ausführliche Informationen zur Kristallstruktur und zu weiteren wichtigen Materialeigenschaften für den Einsatz von Saphir als Substratmaterial sei [35] empfohlen.

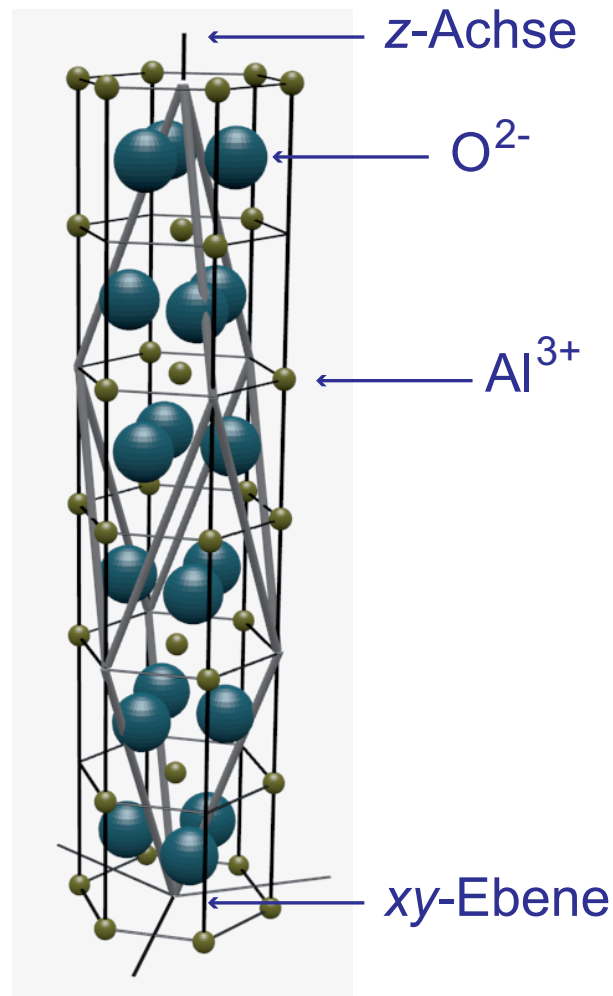


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Saphir mit rhomboedrischer und hexagonaler Einheitszelle des Saphirs

Untersuchungen des Einflusses des Temperns auf die Oberfläche der α - Al_2O_3 -Kristalle in Hinblick auf den Einsatz als Substrat wurden in [239] durchgeführt. Dazu wurden Saphirsubstrate mit polierter Oberfläche in den Orientierungen (0001), $(10\bar{1}2)$, $(2\bar{1}\bar{1}0)$ und $(10\bar{1}4)$ an der Luft mit Temperaturen zwischen 1000°C und 1400°C für mehrere Stunden getempert. Anschließend wurden Untersuchungen der Oberflächenstruktur durchgeführt. Die Temperung führte bei allen Substraten in allen Orientierungen zu Stufen an der Oberfläche, jedoch mit unterschiedlichen Höhen. Es zeigte sich weiter, dass die idealen Temperbedingungen zur Vorbehandlung der Substrate neben der Orientierung der Oberfläche auch deutlich vom Fehlschnittwinkel abhängig sind. Für ein (0001)-Saphirsubstrat mit einem Fehlschnittwinkel von $0,06^\circ$ führte eine einstündige Temperung bei 1000°C an Luft zu einer gewünschten gleichmäßigen atomar glatten Oberfläche mit einheitlichen Terrassen mit einer Höhe von ca. $0,2\text{ nm}$. Bei höheren Temperaturen von 1400°C ergab sich an der Oberfläche ein Zusammenfließen der Stufen und als Ergebnis Terrassen mit unterschiedlichen Höhen in $0,2\text{ nm}$ -Schritten. Insgesamt zeigte sich, dass die durch die Temperbehandlung erzeugte, terrassenartige Oberfläche bei Lagerung an der Luft stabil bleibt.

3.2.6.2 Präparation der Saphirsubstrate

In dieser Arbeit wurden ausschließlich (0001)-Saphirsubstrate von der Firma *CrysTec GmbH* mit einseitig polierter Oberfläche in den Abmessungen $L \times B \times H = 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ zur Beschichtung eingesetzt. Nachfolgend sind die Untersuchungen zur Vorbehandlung sowie die Optimierung der Parameter für diesen Substrattyp beschrieben.

Voruntersuchungen

Als Anfangspunkt der Untersuchung wurden die Oberflächen von vier Substraten jeweils einer unterschiedlichen chemischen Behandlung unterzogen. Anschließend wurden diese getempert. In Tabelle 3.11 sind die Parameter für die chemische Behandlung der Substrate dargestellt.

Substrat	chemische Behandlung
#1	nur Reinigung
#2	5 min in destilliertem Wasser (Ultraschallbad)
#3	60 s in gepufferter HF-Ätzmischung
#4	10 min in destilliertem Wasser (Ultraschallbad) sowie 30 s in gepufferter HF-Ätzmischung

Tabelle 3.11: Überblick über die Ausgangsparameter der chemischen Vorbehandlung zur Optimierung der Oberfläche von Saphirsubstraten

Alle Substrate wurden nach Abschluss der chemischen Behandlung gereinigt. Dazu wurden diese jeweils für die Dauer von zwei Minuten im Ultraschallbad zweimal in Aceton und einmal in Isopropanol gereinigt. Anschließend wurde deren Oberfläche mit Stickstoff getrocknet. Getempert wurden die Substrate für eine Stunde bei 1000°C mit Heizrampen von $4 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ und unter einem Sauerstofffluss von $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$. Die Oberfläche wurde sowohl im Anschluss an die chemische Behandlung als auch nach dem Tempern rasterkraftmikroskopisch untersucht.

In Abbildung 3.14 sind exemplarisch Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberflächen behandelter Substrate abgebildet. Abbildung 3.14 (a) zeigt die Oberfläche von Substrat #1 nach erfolgter Reinigung. Es ist zu erkennen, dass diese im Lieferzustand, nach Reinigung, aber ohne chemische Behandlung, glatt ist und keine erkennbaren Terrassen aufweist. Nach der chemischen Behandlung der übrigen Substrate zeigten sich veränderte Substratoberflächen. Nach der Behandlung mit Wasser (vgl. Abb. 3.14 (b)) sowie nach der Behandlung mit der HF-Ätzmischung haben sich auf den Substratoberflächen Stufen gebildet. Auf der Oberfläche von Substrat #3 sind Verunreinigungen, bedingt durch den Ätzworgang, vorhanden. Auf der Oberfläche von Substrat #4 haben sich nach der Behandlung keine Stufen gebildet, dafür aber in Linien angeordnete Ätزرückstände.

Nach der Temperung der Substrate haben sich auf allen Oberflächen Stufen in unterschiedlichen Ausprägungen gebildet. Auf der Oberfläche des mit Säure behandelten Substrates sind

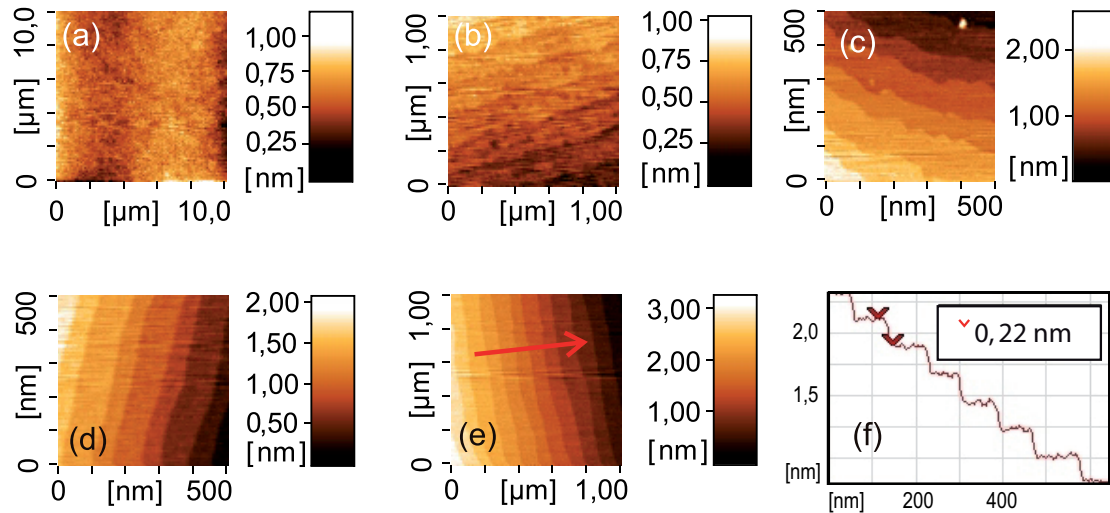


Abbildung 3.14: Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an chemisch vorbehandelten und anschließend getemperten (0001)- α - Al_2O_3 -Substraten. (a) Substrat #1 nach der Reinigung mit organischen Lösemitteln, (b) Substrat #2 nach der Vorbehandlung mit destilliertem Wasser, (c) Substrat #3 nach der Behandlung mit destilliertem Wasser und gepufferter Hf-Ätzmischung, (d) Substrat #2 im Anschluss an die Temperung, (e) Substrat #1 nach der Temperung mit (f) zugehörigem Höhenprofil

kantige Stufen mit Ätزرückständen zu erkennen (vgl. 3.14 (c)). Die getemperte Oberfläche des mit Wasser behandelten Substrates zeigt Stufen mit einer Höhe von ca. 0,2 nm, die zusammenzuwachsen beginnen (vgl. 3.14 (c)).

Die besten Ergebnisse nach dem Tempern lieferten die Substrate #1 und #4. Die Oberfläche des chemisch mit der HF-Ätzmischung und Wasser behandelten Substrates zeigte nach der Temperung gleichmäßige leicht wellige Stufen. Bei dem chemisch nicht vorbehandelten Substrat sind gleichmäßige Terrassen mit geraden Kanten und einer Höhe von ca. 0,22 nm in den AFM-Aufnahmen zu erkennen (vgl. Abb. 3.14 (e) und (f)). Die Stufenhöhe entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit einem Sechstel der c -Achse und damit dem Abstand zwischen den Ebenen der Ionen des Sauerstoffuntergitters. Dies deutet auf eine entsprechende Terminierung der Oberfläche hin.

Ergebnis der Voruntersuchungen

Die Voruntersuchung zeigt, dass die Temperung der (0001)- Al_2O_3 -Substrate ohne vorherige chemische Vorbehandlung (bzw. mit chemischer Vorbehandlung ohne Auswirkung auf die Oberfläche) die regelmäßigere Terrassenstruktur sowie eine für die Deposition besser geeignete Substratoberfläche liefert.

Vergleicht man die Oberfläche von Substrat #2 im Anschluss an die Temperung mit der Oberfläche nach der chemischen Behandlung, ist ein deutlicher Unterschied in der Terrassenstruktur zu erkennen. Die nach der chemischen Vorbehandlung vorhandenen Löcher sind nach der Temperung verschwunden. Außerdem hat sich die Stufenbreite deutlich geändert. Es zeigt sich, dass die Temperung einen deutlich größeren Einfluss auf die Beschaffenheit der Substratoberfläche hat als die chemische Behandlung. Darüber hinaus ist die Temperung ausreichend, um atomar glatte Substratoberflächen mit regelmäßiger Terrassenstruktur zu erzeugen. Daher erfolgt die weitere Optimierung der Vorbehandlung über eine Variation der Parameter der thermischen Vorbehandlung.

Optimierung

Zur Optimierung der thermischen Vorbehandlung wurden über 30 Substrate bei verschiedenen Temperaturen zwischen 800 °C und 1100 °C über Zeiträume von 1 h und 4 h getempert und anschließend rasterkraftmikroskopisch untersucht (vgl. auch [174, 176, 177, 240]).

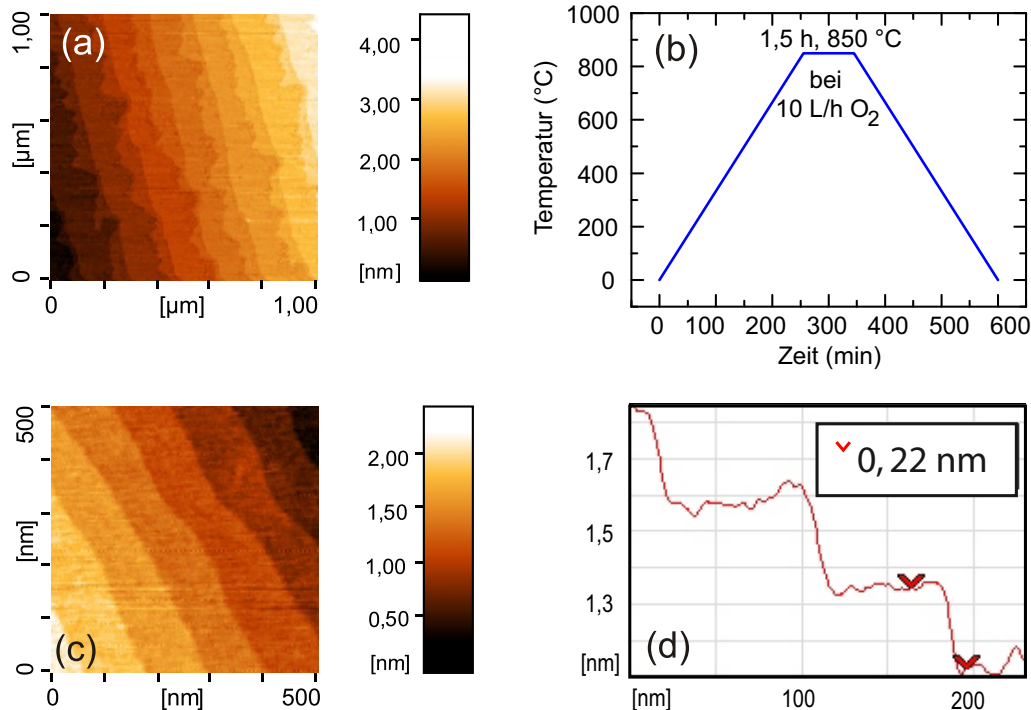


Abbildung 3.15: Ergebnisse der AFM-Untersuchungen der getemperten Saphirsubstrate. (a) AFM-Aufnahme eines bei 1100 °C für zwei Stunden getemperten Substrates. Ein Zusammenwachsen der Stufen ist erkennbar. (b) Temperaturprofil für optimale Temperbedingungen unserer (0001)- α - Al_2O_3 -Substrate, (c) AFM-Aufnahme eines bei 850 °C getemperten Substrates, (d) mit zugehörigem Höhenprofil. Die Oberfläche besteht aus regelmäßig angeordneten Terrassen mit einem Höhenunterschied von ca. 0,22 nm.

Bei einer Temperung mit zu hohen Temperaturen zeigte sich in den AFM-Untersuchungen ein Zusammenfließen der Stufen. Abbildung 3.15 (a) zeigt die Substratoberfläche eines bei 1100 °C für zwei Stunden in Sauerstoff getemperten Substrates. Doppelstufen mit deutlichen Ausfransungen sind klar zu erkennen. Eine erneute Temperung des Substrates unter den gleichen Bedingungen führte zwar zu einer Reduktion der Ausfransungen, brachte aber keine deutliche Verbesserung der Terrassenstruktur.

Die Temperung bei zu geringen Temperaturen von z. B. 800 °C führte zu besseren Ergebnissen, da ein Zusammenwachsen der Stufen nicht zu beobachten war. Dabei kann an der Oberfläche aber eine Terrassenstruktur mit welligen Stufenkanten entstehen.

Die besten Ergebnisse für unseren Substrattyp lieferte eine Temperung bei einer Temperatur von 850 °C (Rampen: $3,33 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$). Die detaillierte Heizkurve mit den optimalen Parametern ist in Abbildung 3.15 (b) dargestellt. Als Ergebnis ergibt sich eine regelmäßige Stufenstruktur mit Stufenhöhen von 0,22 nm mit einheitlicher Oberflächenterminierung (vgl. Abbildung 3.15 (c), (d)).¹⁷

¹⁷Anmerkung: Perfekte Stufenkanten bei gleichen Temperbedingungen für Substrate mit unterschiedlichem

Vorbehandlung (0001)-Al ₂ O ₃ mit Sauerstoffterminierung	
thermisch	850 °C für 1,5 h bei 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ *

Tabelle 3.12: Optimierte Parameter für die Vorbehandlung von (0001)-Al₂O₃-Substraten (* vgl. Profil in Abbildung 3.15 (d))

In Tabelle 3.12 sind die Parameter für die Vorbehandlung der (0001)-Saphirsubstrate angegeben. Für andere Orientierungen bzw. Schnitte der Substrate müssen die Parameter für die Temperung gegebenenfalls angepasst werden.

3.2.7 Galliumnitrid

Galliumnitrid ist ein III-V-Halbleiter mit direkter Bandlücke von 3,4 eV. Stabil kristallisiert GaN in der hexagonalen Wurtzitstruktur (Symmetriegruppe P6₃mc) mit den Gitterkonstanten von $a = 0,31879 \text{ nm}$ und $c = 0,5185 \text{ nm}$ [241].

Die Herstellung von GaN-Einkristallen ist schwierig, da GaN zum einen einen sehr hohen Schmelzpunkt von über 2800 °C hat und zum anderen der Gleichgewichtsdruck von Stickstoff relativ hoch ist [241]. Insbesondere die Herstellung von qualitativ hochwertigen und defektarmen großflächigen Substraten ist Gegenstand aktueller Forschung [242].

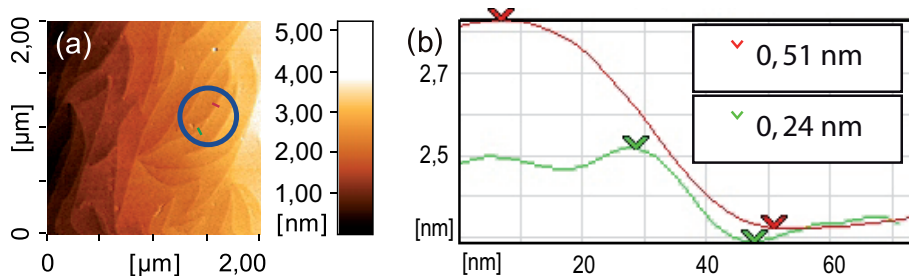


Abbildung 3.16: (a) AFM-Messung einer vorbehandelten Oberfläche eines GaN/Saphirsubstrates und (b) zugehöriges Höhenprofil. Anmerkung: Die Position, an dem die Höhenprofile aus der AFM-Aufnahme extrahiert wurden, ist innerhalb des Kreises farbig markiert.

In dieser Arbeit wurde epitaktisch mit GaN beschichteter (0001)-Saphir als Substrat verwendet.¹⁸ Die GaN-Schicht wurde mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt. Ihre Dicke beträgt 1,9 μm . Nach der Herstellung wurden Stücke mit einer Oberfläche von 7 mm \times 7 mm zugesägt. Diese weisen eine Dicke von ca. 0,3 mm auf.

Fehlschnittwinkel zu erreichen, ist schwierig. Durch die Temperung bei niedrigeren Temperaturen riskiert man eine höhere Welligkeit der Stufen, vermeidet aber das Zusammenwachsen und damit verbunden eine unregelmäßigere Oberfläche, welche bei höheren Temperaturen auftritt. Diese Maßnahme ermöglicht es, Al₂O₃-Substrate mit breiterer Streuung im Fehlschnittwinkel gleichzeitig für die Beschichtung vorzubehandeln. Bei zu großer Welligkeit der Stufenkanten im Anschluss an die Temperung können einzelne Substrate gegebenenfalls bei entsprechenden Bedingungen nachgetempert werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Auswahl von Substraten mit gleichem Fehlschnittwinkel vor der ersten Temperung.

¹⁸Die Substrate wurden von der Arbeitsgruppe um Professor Andreas Hangleiter vom Institut für *Angeordnete Physik* der *Technischen Universität Braunschweig* zur Verfügung gestellt.

Zur Vorbehandlung der Substrate ist nur die Entfernung von Verunreinigungen von der GaN-Oberfläche, die durch die Lagerung entstanden sind, erforderlich. Dafür werden diese vor dem Einbau in die PLD-Anlage für 30 s in 32 %iger Salzsäure geätzt und anschließend zweimal in Aceton und einmal in Isopropanol im Ultraschallbad für jeweils drei Minuten gereinigt.

Abbildung 3.16 zeigt beispielhaft in Teil (a) eine AFM-Aufnahme der Substratoberfläche nach Abschluss der Vorbehandlung und in Teil (b) das zugehörige Höhenprofil. Stufen mit der Höhe von einer halben bzw. einer ganzen Einheitszelle sind deutlich zu erkennen. Die Anordnung der Stufen ist unregelmäßiger als bei gezüchteten Einkristallsubstraten der anderen in dieser Arbeit verwendeten Substratarten.

3.2.8 Parameter für die Substratvorbehandlung

Material (Terminierung)	Vorbehandlung	
	Art	Details
(100)-SrTiO ₃ (TiO ₂)	chemisch	15 min in destilliertem Wasser; 30 s in NH ₄ -gepufferter HF-Lösung
	thermisch	950 °C für 1 h 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ , Rampen: 4 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$
(110)-NdGaO ₃ (NdO)	thermisch	950 °C für 0,5 h Luft, Rampen: 18 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$
(100)-MgO	thermisch	1050 °C für 5 h 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ , Rampen: 4, 2 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$
(100)-LaAlO ₃	chemisch	10 min 3 : 1 HCL(35%) : HNO ₃ (65%)
AlO ₂	thermisch	850 °C für 1,5 h 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ , Rampen: 4, 5 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$
LSAT	thermisch	1240 °C für 2 h 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ , Rampen: 5 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$
(0001)-Al ₂ O ₃ (O)	thermisch	850 °C für 1,5 h 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ , Rampen: 3, 33 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$

Tabelle 3.13: Zusammenfassender Überblick über die Parameter zur Vorbehandlung der Substrate

Zusammenfassend ist in Tabelle 3.13 eine Übersicht über die optimierten Parameter zur Vorbehandlung der Substrate gegeben. Aufgeführt sind die Vorbehandlungen für die Substratmaterialien Strontiumtitanat, Neodymgallat, Magnesiumoxid, Lanthanaluminat, LSAT und Saphir.¹⁹ Auf die Details zu den einzelnen Prozessen wurde in den vorangegangenen Abschnitten eingegangen.

3.3 Prozess der Schichtherstellung

Besonderes Augenmerk wird auf die für das Gelingen des Prozesses wichtigen Abschnitte zur Vorbereitung und Durchführung der Schichtherstellung sowie Nachbehandlung der Schichten gelegt.²⁰

3.3.1 Justierung der Plasmakeule

Die Plasmakeule, die bei der Ablation von Material des Targets bei dem herrschenden Sauerstoffhintergrunddruck entsteht, ist materialspezifisch. Insbesondere Ausdehnung und Richtung können sich unterscheiden. Um eine optimale Schichtqualität zu erreichen, muss die Plasmakeule in geeigneter Ausdehnung das Substrat mittig treffen. Daher muss über die Justage der jeweiligen Position im Targetwechsler eine materialspezifische Ausrichtung der jeweiligen Plasmakeule erfolgen. Der Prozess zur Ausrichtung der Plasmakeule ist im Anhang D.3 beschrieben.

3.3.2 Vorbereitung des Depositionsprozesses

In den folgenden Abschnitten wird auf die vorbereitenden Maßnahmen für den Depositionsprozess in Bezug auf die Targets, die Substrate, die Depositionsparameter sowie die *in-situ* RHEED-Charakterisierung eingegangen.

3.3.2.1 Vorbereitung der Targets

Die Targets werden mehrfach zur Deposition von Schichten eingesetzt. Für eine gleichbleibend hohe Schichtqualität ist es daher erforderlich, eine einheitlich glatte Oberfläche zu Beginn und während des Schichtwachstums zu gewährleisten.

Vor Einbau der Targets für die Deposition einer neuen Schicht wird deren Oberfläche geschliffen. Dadurch werden gegebenenfalls vorhandene Unebenheiten bzw. Krater sowie eventuelle Rückstände entfernt. Dafür wird Schleifband aus Korund der Firma *Format* mit Körnungen von 180 und 400 eingesetzt.

Um Schleifrückstände sowie Verunreinigungen an der Oberfläche zu entfernen, wird das Target, nach Einbau in den Targetwechsler bzw. die Anlage, „vorgeschossen“. Dazu werden bei einem Vakuum im Rezipienten von mindestens $p = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar 300 Laserpulse mit einer Frequenz von $f = 5$ Hz ablatiert. Als Energiedichte auf der Targetoberfläche wird der Wert verwendet, der beim Wachstums der Schicht eingesetzt wird.

¹⁹Die Galliumnitrid-gepufferten Saphirsubstrate wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, da es sich nicht um Einkristallsubstrate handelt und im Anschluss an die Beschichtung nur eine Reinigung durchgeführt wurde.

²⁰Für Informationen vergleiche auch [172–178]. Eine Anleitung zur schrittweisen Vorgehensweise findet sich u. a. in [178].

3.3.2.2 Vorbereitung der Substrate

Zur Deposition werden Substrate mit vorbehandelter Oberfläche eingesetzt. Die Behandlung der Oberfläche ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Vor dem Einbau erfolgt eine Reinigung der Oberfläche sowie die Befestigung auf einem Halter. Diese Tätigkeiten erfolgen im Reinraum.

Die Reinigung erfolgt zunächst im Ultraschallbad. Dafür werden die Substrate zweimal in Aceton für jeweils drei Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Im Anschluss daran werden die Substrate unter Isopropanolbesprenkelung entnommen und deren Oberfläche vorsichtig mit einem Mikrofasertuch gerieben. Abschließend werden die Substrate für drei Minuten in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und mit gasförmigem Stickstoff getrocknet.

Die Befestigung der Substrate erfolgt durch Kleben auf einen Substrathalter. Dieser besteht aus einer gebrannten Keramik (*Stenan*). Als Klebstoff wird Leitsilber eingesetzt. Zur Klebung wird der Halter gleichmäßig mit Leitsilber eingestrichen und das Substrat vorsichtig daraufgelegt und angedrückt, sodass das Leitsilber mit gleichmäßiger Dicke und ohne Luftblasen zwischen Halter und Substrat verteilt ist.

Nachdem das Lösemittel aus dem Leitsilber ausgegast ist, wird der Substrathalter mittels einer Klemmung an dem Probenhalter befestigt und in die Vakuumkammer eingebaut. Zur Entfernung von organischen Verunreinigungen wird das Substrat vor dem Start der Deposition für mindestens 30 Minuten mit der späteren Depositionstemperatur erhitzt (vgl. Abschnitt *Einregelung der Substrattemperatur*).

3.3.2.3 Einregelung der Depositionsparameter

Die Depositionsparameter *Laserenergiedichte*, *Substrattemperatur* und *Sauerstoffhintergrunddruck* müssen vor Beginn der Deposition eingeregelt und während des Prozesses auf definierten Werten gehalten werden.

Einregelung der Laserenergiedichte

Vor Beginn des Depositionsprozesses erfolgt unter Zuhilfenahme eines externen Energiemonitors die Einstellung der Laserenergiedichte. Zu deren Bestimmung wird die Strahlung nach Austritt aus dem Laserfenster durch eine kreisförmige Blende der Fläche $0,5\text{ cm}^2$ auf den pyroelektrischen Detektor des Energiemonitors *Vector S 310* der Firma *SCIENCETECH* geführt und dort detektiert. Eingestellt wird der Wert für die Energiedichte auf der Targetoberfläche E_T . Die Umrechnung erfolgt intern über den im Energiemonitor gespeicherten *Attenuation-Faktor* (vgl. Tabelle 2.1). Eine exakte Bestimmung der Laserenergie kann nur erfolgen, wenn auf dem Fenster, durch das die Strahlung in die Wachstumskammer eintritt, keine Ablagerungen vorhanden sind bzw. diese vor Beginn der Deposition entfernt wurden.

Während der Deposition erfolgt eine Regelung der Laserenergiedichte auf den eingestellten Wert. Dabei wird durch den *Excimer*-Laser die Energie der Strahlung als Führungsgröße bestimmt und über die Stellgröße Hochspannung auf die Regelstrecke eingewirkt.

Der Betrieb des *Excimer*-Lasers ist auch bei konstanter Hochspannung möglich. In diesem Fall erfolgt keine Regelung auf eine definierte Laserenergie. Dieser Betrieb ist nur für die Ablation von sehr dünnen Lagen, die aus wenigen Laserpulsen bestehen, geeignet. Für Schichten mit größerer Dicke kann unter diesen Bedingungen ein Drift der Energiedichte nicht ausgeschlossen werden.

Einregelung des Sauerstoffhintergrunddruckes

Der Prozess der Einstellung des Sauerstoffhintergrunddruckes beginnt, wenn durch Evakuierung mit einer Turbomolekularpumpe im Rezipienten ein Vakuum von mindestens $4 \cdot 10^{-6}$ mbar (besser $< 10 \cdot 10^{-7}$ mbar) erreicht ist. Mittels des Programmes zur Ventilsteuerung (vgl. Abschnitt 2.1.4.1) wird für die Deposition auf die Evakuierung mit der Drehschieberpumpe umgeschaltet. Die Turbomolekularpumpe ist nun über das Plattenventil vom Rezipienten getrennt.

Die Aufrechterhaltung eines konstanten Depositionsdruckes ist als Druckregelung realisiert. Die Regelgröße ist der Sauerstoffhintergrunddruck im Rezipienten. Auf diesen wird über die Stellgröße des Massenflusses eingewirkt. Ein kapazitiver Druckaufnehmer meldet den Wert des Druckes als lineares Spannungssignal an die Kontroll- und Steuereinheit. Diese steuert über einen PID-Regler die Menge an Sauerstoff, die über einen Massenflussregler in die Vakuumkammer eingeleitet wird.

Es wird Sauerstoff der Reinheit 99,999 Vol. % O₂ eingesetzt. Die Regelung ist mit Geräten der Firma *MKS-Instruments* umgesetzt. Es sind, begrenzt durch den Einsatz des *in-situ*-RHEED, Depositionsdrücke von bis zu 50 Pa möglich. Für höhere Depositionsdrücke wird ein Massenflussregler mit einem höheren maximalen Durchfluss eingesetzt. Die Einregelung von sehr geringen Drücken erfolgt unter Zuhilfenahme der Turbomolekularpumpe, welche der Evakuierung des Rezipienten dient.

Einregelung der Substrattemperatur

Im Anschluss an die Einregelung des Sauerstoffhintergrunddruckes wird die Substrattemperatur auf die gewünschte Wachstumstemperatur eingeregelt. Dabei ist die Heizung des Substrates als Widerstandsheizung realisiert (vgl. Abschnitt 2.1.4.3 ab Seite 65). Die Steuerung der Temperatur erfolgt über das Anlegen von elektrischer Leistung. Über ein Pyrometer wird die Oberflächentemperatur des Substrates bestimmt.

Ein Steuerungsprogramm [183] ermöglicht die automatische Einregelung der Wachstumstemperatur. Die Temperaturregelung ist über einen PID-Regler realisiert. In Abhängigkeit von der Regelabweichung in der Temperatur wird die elektrische Leistung der Widerstandsheizung nachgeregelt. Dabei ist es möglich, einen *Bremsfaktor* zwischen 1 und 20 anzugeben, der mit steigender Größe die Annäherung an die Solltemperatur verlangsamt und damit das Überschwingen verringert.

Die Einregelung der Wachstumstemperatur erfolgt schrittweise. Die Temperatur wird zunächst von Raumtemperatur auf 250 °C und in einem zweiten Schritt auf 550 °C geregelt eingestellt. Dabei ist der PID-Regler so parametrisiert, dass nur geringe Überschwinger auftreten. Bei 550 °C wird die Ausrichtung des Pyrometers kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Anschließend wird in einem weiteren Schritt die Temperatur auf den gewünschten Wert für das Schichtwachstum eingeregelt. Bei dieser Temperatur wird das Substrat für mindestens 30 Minuten getempert.

Während der Beschichtung ist keine Temperaturbestimmung über eine Pyrometermessung möglich. Zum einen verhindert die Veränderung des Absorptionsverhaltens der aufwachsenden Schicht eine präzise Bestimmung der Temperatur, zum anderen muss der Shutter des Pyrometerfensters geschlossen gehalten werden, um eine Beschichtung des Fensters zu vermeiden.

Daher ist während des Wachstums die Temperaturregelung ausgeschaltet. Im Gegenzug wird die elektrische Leistung der Substratheizung konstant auf einem der eingestellten Wachstumstemperatur entsprechenden Wert gehalten.

3.3.2.4 Einstellung des RHEED-Systems

Die Einstellung des RHEED-Systems besteht im Wesentlichen aus drei Schritten: der Erzeugung des Elektronenstrahls, der Justierung des Elektronenstrahls auf die Mitte der Substratoberfläche und der definierten Ausrichtung der Orientierung des Kristalls in Bezug auf die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls.

Zur Erzeugung der hochenergetischen Elektronen werden Beschleunigungsspannung und Strom durch das *Filament* der Elektronenkanone gemäß der Anleitung der Herstellerfirma *Staib Instruments* [243] auf die Werte $U_B = 35 \text{ keV}$ und $I_F \approx 1,3 \text{ A}$ hochgeregelt. Damit der Elektronenstrahl auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar wird, wird dessen *Shutter* geöffnet.

Die Ausrichtung und Justierung des Elektronenstrahls erfolgt über die Orientierung an dem Beugungsbild auf dem Fluoreszenzschirm. Zunächst wird über die Steuereinheit zur Positionierung der Probe mittels einer Mikrometerschraube die Höhe des Substrats derart verändert, dass der Elektronenstrahl die Substratoberfläche in Richtung der Einfallsebene mittig trifft. Dadurch entsteht ein RHEED-Bild, auf dem neben dem Beugungsbild ein Teil des ungebrochenen Elektronenstrahls zu erkennen ist. Anschließend wird über zwei weitere Mikrometerschrauben das Substrat in der Ebene verschoben, sodass der Elektronenstrahl auch in der Ebene senkrecht zur Einfallsebene des Elektronenstrahls das Substrat mittig trifft (vgl. dazu Abb. 3.17 (a)). Zum Abschluss der Justierung wird der Elektronenstrahl fokussiert und gegebenenfalls dessen Intensität sowie die Position des Substrates nachgestellt.

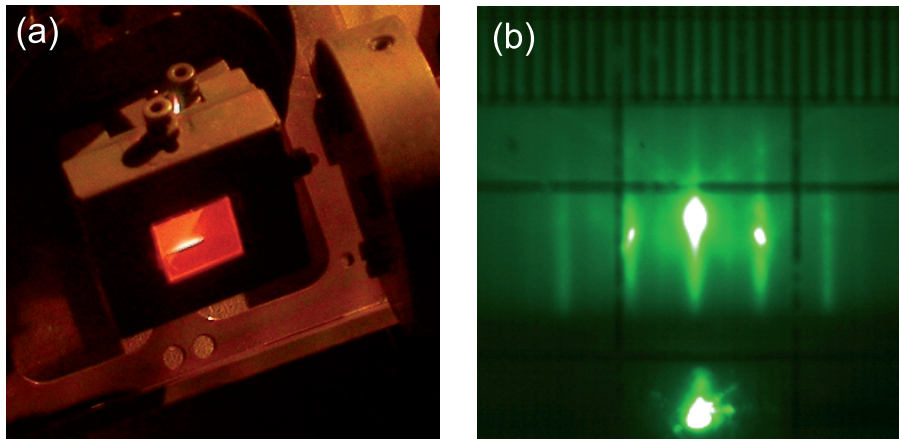


Abbildung 3.17: (a) Fotografie eines Saphirsubstrates, das von einem hochenergetischen Elektronenstrahl mittig getroffen wird, (b) RHEED-Beugungsbild eines SrTiO_3 -Substrates inklusive Abstandsraster, aufgenommen nach erfolgtem Einstellungsprozess

Die Einstellung einer definierten Orientierung des Kristalls in Bezug auf die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls erfolgt über die Veränderung des Neigungswinkels des Substrates sowie durch Drehung des Substrates innerhalb der xy -Ebene. Beide Winkel lassen sich PC-gesteuert über Schrittmotoren einstellen. Über die Neigung des Substrates wird der Einfallswinkel des Elektronenstrahls und über die Rotation die Orientierung des Kristalls in der Ebene geändert. Zunächst wird der Elektronenstrahl in Abhängigkeit von der Kristall-

symmetrie über die Rotation des Substrates und die Beobachtung des zugehörigen RHEED-Beugungsbildes eingestellt. Um eine optimale Einstellung für die Aufnahme von RHEED-Intensitätsoszillationen zu erreichen (vgl. [45]), wird anschließend für diese Kristallorientierung über die sukzessive Änderung des Neigungs- und Rotationswinkels die maximale Intensität des direkt gespiegelten Strahls im Beugungsbild eingestellt.

In Abbildung 3.17 (b) ist ein RHEED-Beugungsbild eines SrTiO_3 -Substrates gezeigt, welches im Anschluss an den Einstellungsprozess aufgenommen wurde. Für die Auswertung wurde ein Raster mit definierten Abständen, das am Fluoreszenzschirm angebracht wurde, mit aufgenommen. Auf dem Beugungsbild sind der *Laue*-Kreis nullter Ordnung mit scharfen Beugungsreflexen sowie *Kikuchi*-Linien zu erkennen. Die Aufnahme erfolgte bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von 6 Pa.²¹

Während des Depositionsprozesses wird die zeitliche Veränderung des Beugungsbildes aufgenommen. Die Aufnahme erfolgt automatisiert mit einer CCD-Kamera der Firma *kSA* unter der Verwendung der Software *kSA 400*.²² Die Wahl des aufzunehmenden Bildausschnittes ist ein Kompromiss zwischen der maximalen Information aus der räumlichen Auflösung des Beugungsbildes und der maximalen Auflösung des zeitlichen Verlaufs. Zur Erhöhung der Abtastrate ist die Einschränkung der räumlichen Ausdehnung des Beugungsbildes auf den Bereich um den nullten *Laue*-Kreis zu empfehlen.

Im Anschluss an die Deposition werden die Beschleunigungsspannung und der Strom durch das *Filament* heruntergeregt.²³

3.3.3 Depositionsprozess

Während des Depositionsprozesses wird die Schicht aufgewachsen. Die Depositionsparameter werden dabei auf definierten Werten gehalten. Die Anlage befindet sich im Zustand *Deposition mit RHEED* [171]. Der Pyrometer-Shutter ist geschlossen, der Shutter vor dem Fluoreszenzschirm des RHEED ist geöffnet.

Zunächst wird die Targetrotation gestartet. Anschließend wird mit dem *Interlock* der Laser freigeschaltet. Der Laser wird über das Steuerprogramm gestartet. Um die Stabilität der Laserenergiedichte zu garantieren, wird der Laser vor Beginn der Ablation bei geschlossener Klappe für eine Minute warmgeschossen. Während des Warmschießens wird im Programm *kSA 400* die Aufnahme des RHEED-Filmes gestartet. Im Anschluss daran wird nach Kontrolle der Depositionsparameter und Umgebungsparameter wie z. B. Wasserkühlung sowie der Kontrolle, dass keine Hindernisse im Strahlengang vorhanden sind, die Klappe geöffnet und der Depositionsprozess gestartet. Es wird eine definierte Anzahl an Pulsen bei vorgegebener Frequenz auf das Target geschossen. Gegebenenfalls ist es möglich, mehrere Sequenzen aufzubringen.

Nach Beendigung der Laserablation wird die Klappe des Lasers geschlossen und der *Interlock* wird ausgeschaltet.

²¹Insbesondere beim *in-situ Hochdruck*-RHEED ist zu beachten, dass die Breite der RHEED-Reflexe mit dem Hintergrunddruck wächst.

²²Die Software bietet vielfältige Auswertungsmöglichkeiten, u. a. in Bezug auf RHEED-Intensitätsoszillationen, Abstände der RHEED-Reflexe usw.. Für detaillierte Informationen sei an dieser Stelle auf die Bedienungsanleitung [244] verwiesen.

²³Bei längerer Unterbrechung des Depositionsprozesses ist zur Verringerung der Abnutzung des *Filaments* eine Erniedrigung des Stromes auf $< 1 \text{ A}$ zu empfehlen.

3.3.4 Beendigung des Depositionsprozesses

Im Anschluss an den Depositionsprozess wird die Schicht mit Sauerstoff beladen und abgekühlt. Dazu wird der Rezipient zunächst mit Sauerstoff geflutet. Anschließend wird im Steuerungsprogramm der Prozess *Abkühlen* gestartet. Typischerweise wird die Schicht für zwei Stunden auf der elektrischen Heizleistung, die während der Beschichtung angelegen hat, gehalten und anschließend in 45 Minuten heruntergefahren. Je nach Material und gewünschter Sauerstoffbeladung sind individuell andere Abkühlungsparameter erforderlich. Nachdem das Substrat abgekühlt ist, kann die Probe für die Charakterisierung ausgebaut werden.

3.4 Strukturelle Charakterisierung

Im Folgenden wird die Präparation der Proben für die Charakterisierungsmaßnahmen dargestellt. Dabei werden insbesondere folgende Methoden behandelt: *optische Kontrolle*, *Rasterkraftmikroskopie*, *Rasterelektronenmikroskopie* und *Röntgenbeugung*. Die Durchführung der *RHEED*-Messungen ist im Rahmen des Depositionsprozesses beschrieben, da diese *in-situ* während des Prozesses durchgeführt wird.²⁴

3.4.1 Optische Kontrolle

Nach Ausbau der Schicht aus der RHEED-PLD-Anlage erfolgt optisch die Kontrolle der Oberflächengüte. Es wird u. a. geprüft, wie gleichmäßig die Schichtoberfläche gewachsen ist, ob Unterschiede zwischen der Mitte der Probe und dem Rand existieren. Es wird geprüft, ob Unregelmäßigkeiten oder Ausscheidungen bzw. *Droplets* vorhanden sind und ob die Oberfläche matt oder glänzend ist. Gegebenenfalls wird die Oberfläche unter dem Mikroskop untersucht sowie die Anzahl der Ausscheidungen pro cm^2 bestimmt. Epitaktisch gewachsene Schichten hoher struktureller Güte zeigen eine glänzende, von der Mitte bis zu den Rändern der Probe gleichmäßige Oberfläche, auf der bei optischer Betrachtung keine Unregelmäßigkeiten zu erkennen sind.

3.4.2 Rasterkraftmikroskopie

Die AFM-Messungen zur Charakterisierung der gewachsenen Dünnschichten erfolgen direkt im Anschluss an den Ausbau aus der RHEED-PLD-Anlage. Die Probe ist während der Messungen noch am *Stenan*-Plättchen befestigt. Dadurch wird eine Verschmutzung der Oberfläche vermieden. Im Anschluss an die AFM-Messungen wird die Ablösung des Substrates von dem *Stenan*-Plättchen vorgenommen. Dabei werden auch eventuelle Reste des Leitsilbers vom Rand des Substrates entfernt.

In Abbildung 3.18 sind beispielhaft drei mit dem Rasterkraftmikroskop aufgenommene Bilder von Oberflächen dreier unterschiedlicher Materialien dargestellt. In Teil (a) der Abbildung ist eine TiO_2 -terminierte terrassenartige Oberfläche eines Strontiumtitanat-Substrates gezeigt. Teil (b) und (c) zeigen Rasterkraftmikroskopieaufnahmen von Dünnschichtoberflächen einer im zweidimensionalen Stufenwachstum gewachsenen Lanthankalziummanganatschicht bzw. einer im dreidimensionalen Inselwachstum gewachsenen Yttriumbariumkupferoxidschicht.

²⁴Für Informationen vergleiche auch [172–178]

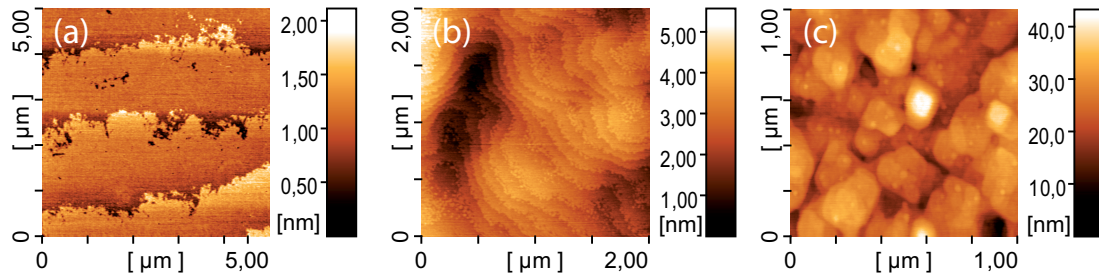


Abbildung 3.18: AFM-Aufnahmen verschiedener Oberflächen. (a) TiO_2 -terminierte SrTiO_3 -Substratoberfläche, (b) Oberfläche einer im zweidimensionalen Stufenwachstum gewachsenen $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schicht und (c) Oberfläche einer im dreidimensionalen Inselwachstum gewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht.²⁵ Anmerkung: Die AFM-Aufnahmen sind zur Rauschreduzierung ohne z -Linearisierung aufgenommen. Zum Erhalt der realen Höhenangaben müssen die Werte der z -Skala mit dem Faktor 0,5 multipliziert werden.

Die Bedienung des Rasterkraftmikroskops der Firma *DME* ist in der Bedienungsanleitung beschrieben (siehe dafür auch [246]). Im Anhang H.1 sind zusätzliche wichtige Hinweise für die Durchführung von Messungen aufgeführt.

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der Oberfläche der Proben mit der Methode der Rasterelektronenmikroskopie erfolgt im Anschluss an die Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop. Mit der Rasterelektronenmikroskopie ist insbesondere die Charakterisierung von strukturierten Oberflächen möglich.

In Abbildung 3.19 sind beispielhaft vier mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Bilder von unterschiedlichen Oberflächen gezeigt. Teil (a) der Abbildung zeigt in Nanosäulen auf ein Saphir-Substrat aufgewachsenes Zinkoxid, Teil (b) eine Yttriumbariumkupferoxid-Schicht, die für die elektrische Vermessung strukturiert worden ist, Teil (c) die Aufnahme der Oberfläche einer auf ein Saphir-Substrat aufgewachsenen hexagonalen Zinkmagnesiumoxid-Schicht und Teil (d) auf ein Strontiumtitanat-Substrat aufgewachsenes Zinkoxid.

Die Bedienung des Rasterelektronenmikroskops *Leo Supra 35* ist in der Bedienungsanleitung beschrieben (vgl. [247]). Im Anhang H.2 sind zusätzliche wichtige Hinweise für die Durchführung von Messungen aufgeführt.

3.4.4 Röntgendiffraktometrie

Die Charakterisierung der Proben mit Röntgendiffraktometriemessungen erfolgt nach Abschluss der Charakterisierung der Oberfläche. Zur Vermessung stehen die *APD*- und die *HRD*-Anlage zur Verfügung.²⁷

²⁵Die AFM-Aufnahme des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht stammt aus einer Untersuchung zur Optimierung der Wachstumseigenschaften von mit der gepulsten Laserdeposition gewachsenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten. Die im Hinblick auf strukturelle und elektrische Eigenschaften optimierte Schicht hatte eine Sprungtemperatur von 89,7 K. Für weitere Informationen zu den Untersuchungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten vergleiche Hirsch et al. in [245].

²⁶Für Informationen zu den Untersuchungen des Wachstums von hexagonalem und kubischem Zinkmagnesiumoxid sei an dieser Stelle auf [177, 240] verwiesen.

²⁷Das Röntgendiffraktometer ist mit einem Zwei-Kreis-Pulverdiffraktometer (*APD*) und einem Vier-Kreis-Diffraktometer (*HRD*) für hochauflösende Messungen ausgestattet.

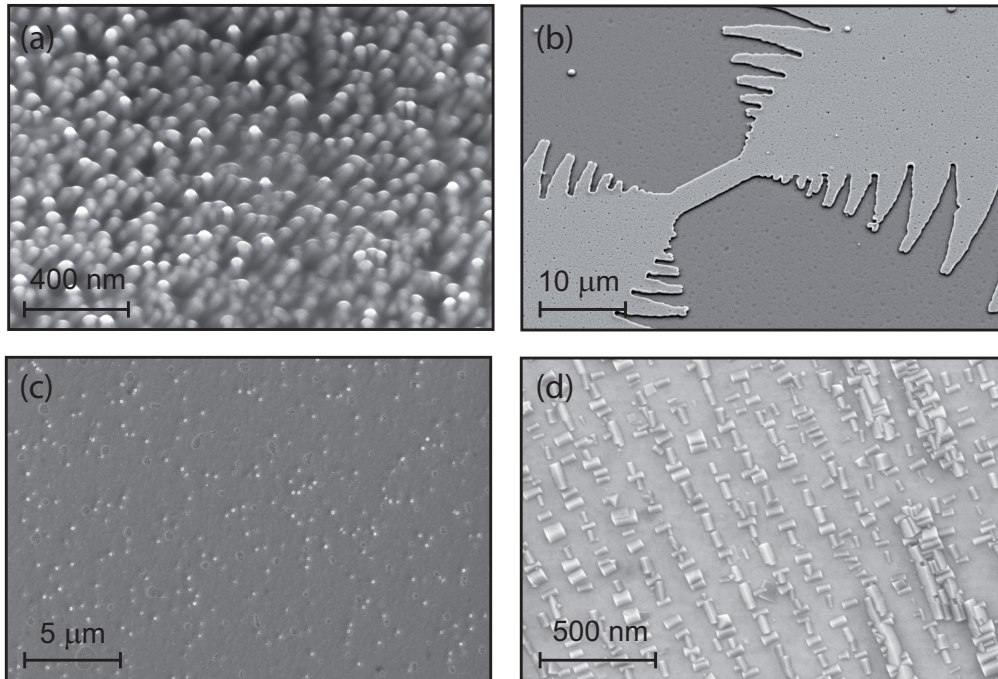


Abbildung 3.19: REM-Aufnahmen verschiedener Oberflächen. (a) ZnO-Nanosäulen aufgewachsen auf ein Al_2O_3 -Substrat, (b) für die elektrische Messung strukturierte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht, (c) eine $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$ -Schicht aufgewachsen auf ein Al_2O_3 -Substrat²⁶ und (d) ZnO aufgewachsen auf ein SrTiO_3 -Substrat

Die θ - 2θ -Messungen werden mit der *APD*-Anlage durchgeführt. Bei dieser Anlage ist die Verkipfung der Probe am Probenhalter nicht einstellbar. Falls mit der *PLD*-Anlage aufgewachsene Dünnschichten vermessen werden sollen, welche Rückstände von getrocknetem Leitsilber an der Substratunterseite aufweisen, ist eine Nivellierung erforderlich. Dazu wird ein intensitätsstarker Reflex des Substrates angefahren, dessen Winkel bekannt ist. Anschließend wird über eine sukzessive Änderung der Winkel θ und ω die maximale Intensität des Reflexes eingestellt. Als Abschluss des Vorgangs werden die Winkel θ und ω auf die Werte des bekannten Reflexes kalibriert.

Bei Messungen mit der *HRD*-Anlage ist die Vorgehensweise bei einer Messung folgendermaßen: Der Probenhalter mit eingebauter Probe wird in vertikaler Richtung komplett aus dem Strahlengang herausgefahren. Anschließend wird die Probe langsam in den Röntgenstrahl hineingefahren, bis der Wert für die Intensität halbiert ist. Nun wird der zu untersuchende Peak angefahren und gemäß der Anleitung [248] die Einstellung der übrigen Winkel vorgenommen.

Für die Vorgehensweise bei der Aufnahme von *reciprocal space maps* sei an dieser Stelle auf [173] verwiesen. Im Anhang H.3 sind weitere wichtige Hinweise zur Benutzung und Bedienung des Röntgendiffraktometers aufgeführt.

3.5 Strukturierung der Proben

Für die elektrische Vermessung bzw. den Einsatz als elektrische Messaufnehmer müssen die Schichten bzw. Multilagen mit elektrischen Kontakten versehen werden. Gegebenenfalls ist es zusätzlich erforderlich, das Gebiet, in dem sich die Ladungsträger bewegen können, einzu-

schränken. In diesem Fall wird durch das Entfernen von Material in definierten Bereichen der Schicht ein Muster aufgeprägt. Der Prozess der Strukturierung besteht aus zwei Schritten. Im ersten, optionalen, Schritt wird das Material strukturiert. Im zweiten Schritt werden Kontakte für die elektrische Vermessung angebracht.

Im Folgenden wird die *Technik der Strukturierung* behandelt, anschließend wird auf die *vorbereitenden Arbeitsschritte*, den Prozess der *Aufprägung eines Musters* sowie den Prozess des *Anbringens der ohmschen Kontakte* eingegangen. Danach werden die *Befestigung der Proben auf dem Probenträger* und das *Bonden der Kontakte* beschrieben.

3.5.1 Technik der Strukturierung

Zur Strukturierung wird die Technik der indirekten Fotolithografie eingesetzt, bei der die Übertragung der Struktur auf die Probe über eine für UV-Strahlung empfindliche Zwischenschicht, den Fotolack, erfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fotolack *AZ5214* der Firma *Hoechst* für die Strukturierung verwendet. Die subtraktive Strukturierung der Proben erfolgt über einen Positivlackprozess und die additive Strukturierung beim Anbringen der Kontakte erfolgt über einen Umkehrlackprozess. Der Ablauf beider Prozesse ist im Anhang G.1 beschrieben.²⁸ Eine Übersicht über den Prozess der Strukturierung der Proben ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

3.5.2 Vorbereitende Arbeitsschritte

Die vorbereitenden Arbeitsschritte finden sowohl bei der Strukturierung der Schichten und Multilagen als auch beim Anbringen der Kontakte Anwendung. Diese bestehen aus dem *Reinigungsprozess*, dem *Aufbringen des Fotolackes* sowie der Entfernung der überhöhten Bereiche des Fotolacks an den Rändern (*Randentlackung*) der Probe (vgl. Abb. 3.20 (a)). Eine detaillierte Beschreibung der vorbereitenden Arbeitsschritte ist im Anhang G.2 gegeben.

3.5.3 Aufprägung eines Musters

Die Aufprägung eines Musters erfolgt mit dem Positivlackprozess mit anschließender subtraktiver Strukturierung durch physikalisches Ätzen (vgl. Abb. 3.20 (b)). Ausgangspunkt ist eine belackte Probe, deren Lackanhäufungen an den Kanten entfernt wurden. Eine detaillierte Beschreibung der Arbeitsschritte ist im Anhang G.3 gegeben.

3.5.4 Anbringen der ohmschen Kontakte

Ausgangspunkt für das Anbringen der ohmschen Kontakte ist eine mit Fotolack versehene Probe, deren Lackanhäufungen an den Rändern bereits entfernt wurden. Gegebenenfalls wurde der Probe im Positivlackprozess ein Muster aufgeprägt. Das Anbringen der Kontakte erfolgt mit dem fotolithografischen Umkehrlackprozess, gefolgt von der additiven Strukturierung des Aufwachsens der Kontakte (vgl. Abb. 3.20 (c)). Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise ist im Anhang G.4 gegeben.

²⁸Für weitere Informationen siehe auch [249, 250]

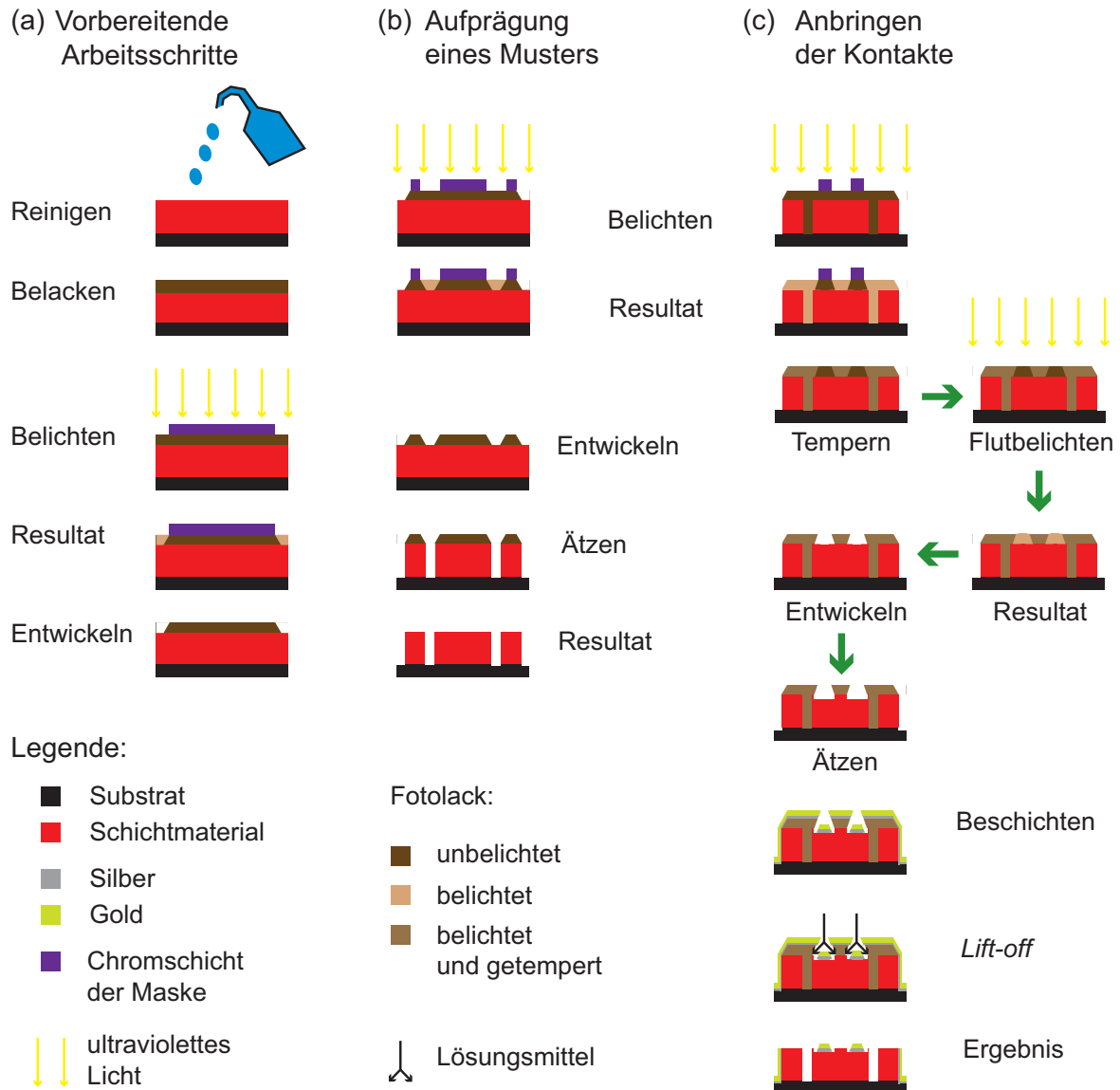


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses. (a) Vorbereitende Arbeitsschritte (Reinigung der Probe, Aufbringen des Fotolacks und Entfernung der Fotolackanhäufungen an den Rändern), (b) Aufprägung eines Musters durch Entfernung von Probenmaterial mittels des Positivlackprozesses und subtraktiver Strukturierung, (c) Anbringen der Kontakte zur elektrischen Vermessung, realisiert als Umkehrlackprozess

3.5.5 Befestigung der Proben auf dem Probenträger

Der Probenträger dient als Schnittstelle zwischen dem Probenhalter und der Probe. Dieser wird aus Platinenmaterial gefertigt. Gegebenenfalls wird Kupfer als Unterlage für eine bessere Wärmekopplung verwendet.

Für die Fertigung der Probenträger werden auf der Platine die Kontakte für die Anbindung der Probe strukturiert. Anschließend wird die Platine auf Stücke in geeigneter Größe zugesägt. Die Befestigung der Probe am Probenträger erfolgt standardmäßig mit dem Klebstoff *UHU-Hart*, der zuvor mit Aceton verdünnt wurde.

3.5.6 Bonden der Kontakte

Beim Bonden erfolgt der elektrische Anschluss der Probe an den Probenträger. Die Verbindung der Kontakte der Probe mit den Kontakten des Probenträgers erfolgt mittels eines 25 µm dicken Golddrahts. Dieser wird mit einem Bond-Gerät der Firma *Kulicke & Soffa* (Modell 5423) per Ultraschall an die Metalloberflächen geklebt.

Der Bondprozess findet idealerweise bei Raumtemperatur statt. Auf diese Weise wird eine Beschädigung der Probe vermieden. Die Positionierung der Bonddrähte erfolgt manuell. Sowohl die Positionierung als auch die Kontrolle der Verbindungen erfolgt mithilfe eines Mikroskops. Als Einstellung an dem Bond-Gerät hat sich für Kraft, Energie und Zeit die mittlere Einstellung von jeweils 4 Skt. bewährt. Abweichungen von diesen Parametern können je nach Qualität der Kontakte notwendig sein. Wird ein Probenträger mit Kontakten aus Kupfer verwendet, so ist vor dem Bonden zur Verbesserung der Haftfähigkeit die Oxidschicht zu entfernen (z. B. mit einem Glasfaserstift).

Steht kein Bondgerät zur Verfügung oder ist die Haftqualität der Kontakte nicht ausreichend, kann die elektrische Verbindung auch manuell über die Befestigung von Drähten mit Leitsilber oder Indium erfolgen.

Kapitel 4

Ergebnisse

Oxidische Materialien weisen interessante Phänomene auf, die sich vielfältig in elektrischen oder optoelektronischen Bauelementen nutzen lassen (vgl. z. B. [1, 2, 8]). Essentielle Voraussetzung für die technische Nutzung dieser Eigenschaften ist ein kontrolliertes Wachstum der Materialien in Form von qualitativ hochwertigen Dünnschichten. Insbesondere bei Mehrlagenbauelementen ist es entscheidend, dass die Schichten geringe Oberflächenrauigkeiten, d. h. glatte Grenzflächen aufweisen. Die beste strukturelle Qualität der einzelnen Lagen ergibt sich, wenn das Material in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus aufgewachsen wird. Besonders geeignet zur *in-situ* Kontrolle des Wachstums ist die RHEED-Charakterisierung.

Zur Entwicklung von Bauelementen sind meist mehrere Funktionsschichten mit unterschiedlichen physikalischen und elektrischen Eigenschaften erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit werden innovative Konzepte zum Wachstum von verschiedenen oxidischen Dünnschichten mit unterschiedlichen Materialeigenschaften sowie Supergittern mit der Methode der gepulsten Laserdeposition unter Verwendung der *in-situ* RHEED-Charakterisierung untersucht. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen und der Optimierung des Wachstums vorgestellt. Die Optimierung des Wachstums erfolgt in Hinblick auf die Herstellung von Mehrlagenbauelementen. Dazu wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, durch innovative Konzepte die Wachstumsbedingungen so zu beeinflussen, dass sich ein zweidimensionaler Wachstumsmodus einstellt, der zu einer sehr guten strukturellen Qualität der gewachsenen oxidischen Lagen führt.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die Ergebnisse zum Wachstum von Dünnschichten aus halbleitendem *Zinkoxid* vorgestellt. Anschließend wird auf das Wachstum der *Manganate* (ferromagnetisches Lanthankalziummanganat) eingegangen. Im letzten Abschnitt werden die Untersuchungen zum Wachstum von *multiferroischen Supergittern*, für die der in Abschnitt 2.1.6 beschriebene neuartige Targetwechsler konstruiert wurde, vorgestellt.

4.1 Zinkoxid

Für die Herstellung von Bauelementen ist Zinkoxid als halbleitendes oxidisches Material wichtig (vgl. z. B. [1, 17, 18]). Eine *n*-Dotierung von ZnO-Schichten ist Stand der Technik. Diese wird genutzt, um in einem begrenzten Anwendungsbereich Bauelemente (z. B. UV-Detektoren) herzustellen.

Aufgrund seiner direkten Bandlücke im UV-Bereich ist Zinkoxid besonders interessant für optoelektronische Anwendungen. Ein wichtiger Schritt für die Erweiterung der Möglichkeiten von Zinkoxid in Bezug auf optoelektronische Anwendungen ist die Herstellung von *pn*-Übergängen. Dadurch ließe sich das Anwendungsspektrum z. B. um blaue bzw. ultraviolette Leuchtdioden und Laser erweitern. Dafür ist eine reproduzierbare, hinreichende und stabile *p*-Dotierung notwendig. Diese ist umstritten [18, 22]. Das Wachstum von Zinkoxidschichten (vgl. z. B. [19–21]) und eine reproduzierbare *p*-Dotierung der Schichten (vgl. z. B. [22, 23]) sowie Bauelemente basierend auf Zinkoxidlagen (vgl. z. B. [24–27]) sind Gegenstand aktueller Forschung.

Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse des *konventionellen Wachstums von Zinkoxid* auf dem standardmäßig als Substratmaterial verwendeten Saphir beschrieben. Dabei wird auf die Optimierung der Wachstumsparameter eingegangen. Diese Untersuchungen sind Voraussetzung für die Anwendung innovativer Konzepte in Hinblick auf die *p*-Dotierung und den Einsatz von Zinkoxidschichten in Mehrlagenbauelementen, die im Abschnitt *Innovatives Wachstum von Zinkoxid* vorgestellt werden.

4.1.1 Konventionelles Wachstum von Zinkoxid

Einfluss auf die Wachstumsqualität haben das Target, das Substrat und die Parameter der Laserdeposition. Beim Target sind die chemische Zusammensetzung, das Nichtvorhandensein von Verunreinigungen sowie die Dichte des Materials von Bedeutung für die spätere Schichtqualität. Beim Substrat sind die Kristallstruktur, die Gitterkonstanten sowie deren thermische Ausdehnung und die Beschaffenheit der Oberfläche von Bedeutung. Bei optimaler Ausrichtung der Laserdepositionsanlage (vgl. Abschnitt 2.1), gleicher Target- und Substratqualität nach optimierter Herstellung (vgl. Abschnitt 3.1.3) bzw. Oberflächenbehandlung (vgl. Abschnitt 3.2.6) wird die Schichtqualität im Wesentlichen durch folgende Parameter bestimmt: die Energiedichte auf dem Target, den Sauerstoffhintergrunddruck im Rezipienten und die Substrattemperatur während des Wachstums.

Beim konventionellen Wachstum wird Saphir als Substrat eingesetzt. Dieses besitzt genau wie Zinkoxid eine hexagonale Kristallstruktur. Die Gitterkonstanten der beiden Materialien weichen aber deutlich voneinander ab, was epitaktisches Wachstum qualitativ hochwertiger Zinkoxidschichten erschwert. Die eingesetzten (0001)-Saphirsubstrate sind thermisch vorbehandelt und haben eine atomar glatte, einheitlich terminierte Oberfläche mit regelmäßiger Terrassenstruktur.

Ausgangspunkt für die Optimierung des Wachstums von Zinkoxid sind Erfahrungen, die mit der *in-situ* RHEED-PLD-Anlage beim Wachstum von anderen oxidischen Dünnschichten gesammelt wurden. Die in der einschlägigen Literatur zu findenden Angaben zu Parametern beim PLD-Wachstum von Zinkoxid können lediglich als Anhaltspunkte dienen. Eine direkte Übertragung ist nicht möglich, da die Parameter u. a. stark von der Geometrie der Anlage sowie der Beschaffenheit von Substrat und Target abhängig sind. Auch die Messmethode sowie die Verlässlichkeit und Genauigkeit in den Angaben machen eine direkte Übertragung der Parameter schwierig.

In den nachfolgenden Abschnitten sind das Einfahren der Anlage sowie die Untersuchung des Wachstums und die Optimierung der Parameter für das konventionelle Wachstum von Zinkoxid beschrieben. Dabei werden der *Einfluss der Laserenergiedichte* auf das Target, der

Einfluss des Sauerstoffhintergrunddrucks im Rezipienten sowie der *Einfluss der Substrattemperatur* während des Wachstums untersucht. Dazu wurden die Laserenergiedichte auf der Targetoberfläche zwischen $E_T = 1200 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ und $E_T = 2100 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, der Sauerstoffhintergrunddruck in einem Bereich von $2 \text{ Pa} \leq P(\text{O}_2) \leq 10 \text{ Pa}$ und die Substrattemperaturen zwischen $T = 110^\circ\text{C}$ und $T = 820^\circ\text{C}$ variiert.

Es wird gezeigt, dass mit der *in-situ* RHEED-PLD-Anlage mit konventioneller Technik kristalline Zinkoxidschichten mit guter Qualität aufgewachsen werden können. Die Untersuchungen bilden die Grundlage für die Anwendung weiterführender innovativer Konzepte (vgl. Abschnitt 4.1.2) in Hinblick auf die *p*-Dotierung und den Einsatz von Zinkoxidschichten in Mehrlagenbauelementen.

4.1.1.1 Einfluss der Laserenergiedichte

Abbildung 4.1 zeigt RHEED-Beugungsbilder, aufgenommen während des Wachstums einer Zinkoxidschicht bei einer Laserenergiedichte von $E_T = 1,2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ sowie eine AFM-Aufnahme nach Fertigstellung der Schicht.

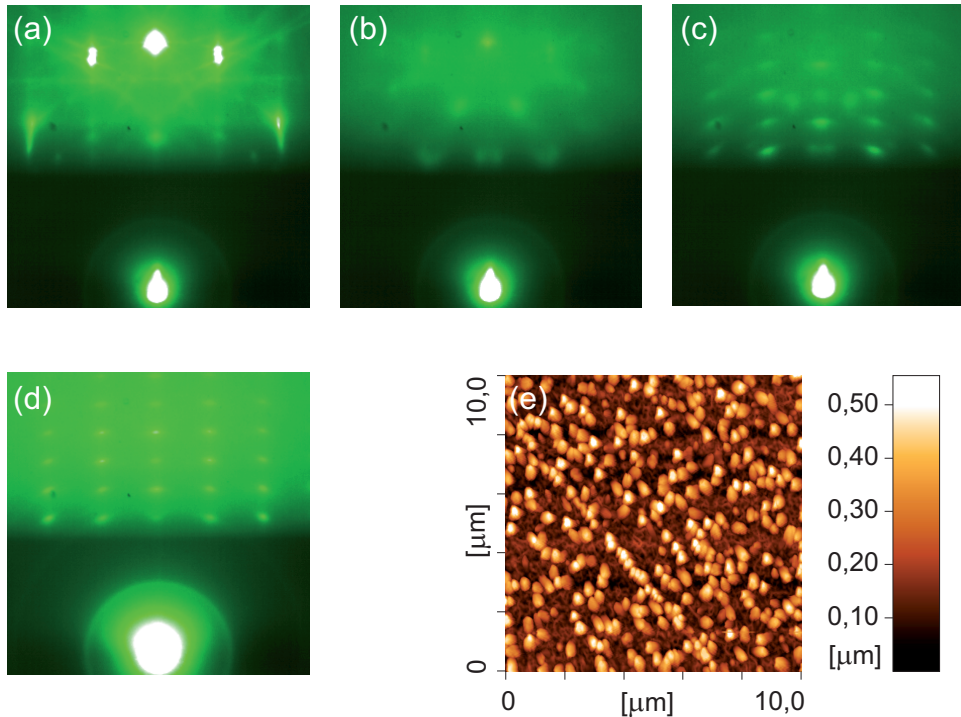


Abbildung 4.1: AFM- und RHEED-Untersuchungen, durchgeführt beim Wachstum einer Zinkoxidschicht auf (0001)-Saphir mit einer Energiedichte von $E_T = 1,2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Zur Deposition wurde ein Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ und eine Wachstumstemperatur von $T \approx 450^\circ\text{C}$ verwendet. Insgesamt wurden 2340 Laserpulse mit einer Frequenz von $f = 3 \text{ Hz}$ ablatiert. Die Deposition wurde stellenweise zur Auswertung der RHEED-Aufnahmen unterbrochen. RHEED-Aufnahme (a) vom Substrat sowie von der Zinkoxidschicht, (b) nach 3,5 s Wachstum, (c) nach 120 Laserpulsen und (d) nach Abschluss des Wachstums (Intensität wurde vor der letzten Aufnahme erhöht), (e) AFM-Aufnahme der Oberfläche der Schicht.

Das RHEED-Beugungsbild von der Substratoberfläche zeigt eine sehr gute Oberflächenqualität (vgl. Abb. 4.1 (a)). Es sind klare Reflexe auf dem nullten *Laue*-Kreis sowie *Kikuchi*-Linien zu erkennen. Schon nach wenigen ablatierten Laserpulsen nimmt die Intensität der

RHEED-Aufnahme stark ab und das Beugungsmuster des Substrates verschwindet. Es entsteht ein neues Beugungsmuster aus schwach leuchtenden Reflexen (vgl. Abb. 4.1 (b)). Nach insgesamt 120 ablatierten Laserpulsen ist das Beugungsmuster vom Beginn des Wachstums fast komplett verschwunden. Es hat sich ein neues Durchstrahlmuster aus RHEED-Reflexen gebildet (vgl. Abb. 4.1 (c)), das bis zum Ende des Wachstums nach 2340 Laserpulsen erhalten bleibt (vgl. Abb. 4.1 (d)). Dies bedeutet, dass die Schicht in einem 3D-Wachstumsmodus aufgewachsen ist und sich dreidimensionale Strukturen auf der Oberfläche gebildet haben. Weiterhin fällt auf, dass die RHEED-Reflexe in Richtung des *Laue*-Kreises sichelförmig ausgeht sind, das bedeutet, dass die Schicht polykristalline Anteile durch gedreht aufgewachsene Kristallite aufweist.

Die AFM-Untersuchungen bestätigen die nicht ausreichende Oberflächenqualität der gewachsenen Schicht (vgl. Abb. 4.1 (e)). Über einer netzartigen Struktur sind Inseln zu erkennen, die eine Höhe um die 300 nm aufweisen. Die RMS-Rauigkeit liegt bei 100 nm. Insgesamt ist die Laserenergiedichte von $E_T = 1,2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ beim Wachstum zu gering und bedingt eine nicht ideale Ablation des Materials vom Target und damit eine nicht ausreichende strukturelle Qualität der Dünnschicht.

Eine wesentlich bessere Qualität der Dünnschicht erhält man bei der Verwendung von Laserenergiedichten zwischen $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ und $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$.

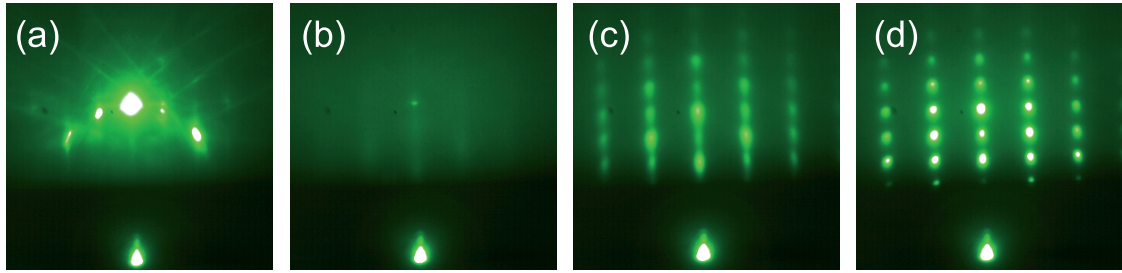


Abbildung 4.2: RHEED-Untersuchungen des Wachstums einer Zinkoxidschicht auf (0001)-Saphir mit einer Energiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Zur Deposition wurde ein Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ und eine Wachstumstemperatur von $T \approx 450^\circ\text{C}$ verwendet. Insgesamt wurden 2340 Laserpulse mit einer Frequenz von $f = 3 \text{ Hz}$ ablatiert. Die Deposition wurde stellenweise zur Auswertung der RHEED-Aufnahmen unterbrochen. RHEED-Aufnahme (a) vom Substrat sowie von der Zinkoxidschicht, (b) nach einer Wachstumsdauer von 5 s, (c) nach 120 ablatierten Laserpulsen und (d) nach Abschluss des Wachstums.

In Abbildung 4.2 sind RHEED-Beugungsbilder während des Wachstums einer Zinkoxidschicht mit einer Energiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ gezeigt. Das Beugungsmuster des Substrats (vgl. Abb. 4.2 (a)) steht mit Reflexen des *Laue*-Kreises und der *Kikuchi*-Linien für eine sehr gute Qualität der Substratoberfläche. In den ersten Sekunden der Deposition sinkt die RHEED-Intensität stark ab und erreicht nach ca. 5 s ein Minimum (vgl. Abb. 4.2 (b)). Das Beugungsmuster des Substrates verschwindet. Anschließend steigt die RHEED-Intensität wieder an und es bildet sich das Beugungsbild der Schicht. Ein Durchstrahlmuster aus RHEED-Reflexen einer rauer werdenden Oberfläche ist klar zu erkennen. Die RHEED-Reflexe sind in vertikaler Richtung zu *kolumnaren Reflexen* verbunden (Abb. 4.2 (c)). Dies deutet auf eine glatte Oberfläche mit ausgedehnten Bereichen gleicher Höhe hin.

Im Laufe des Wachstums verschwinden die Verbindungen zwischen den Reflexen und es ergibt sich das Durchstrahlmuster einer durch 3D-Inselwachstum entstehenden Oberfläche (vgl. Abb. 4.2 (d)). Außerdem sind die RHEED-Reflexe kreisförmig und nicht in Richtung

der *Laue*-Kreise sichelförmig verzerrt. Dies bedeutet, dass die bei höherer Laserenergiedichte gewachsenen Zinkoxidschichten zwar dreidimensionale Strukturen auf der Oberfläche aufweisen und mit ansteigender Schichtdicke in dem Wachstumsmodus des dreidimensionalen Inselwachstums aufwachsen, die einzelnen Kristallite aber nicht gegeneinander verdreht, sondern einheitlich orientiert und einkristallin aufgewachsen sind.

4.1.1.2 Einfluss des Sauerstoffhintergrunddrucks

In Abbildung 4.3 sind die AFM-Aufnahmen der Oberfläche zweier Zinkoxidschichten gezeigt, die bis auf den Hintergrunddruck unter gleichen Bedingungen aufgewachsen wurden. Eine Schicht wurde bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 10 \text{ Pa}$ (vgl. Abb. 4.3 (a)) und die andere Schicht wurde bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 2 \text{ Pa}$ (vgl. Abb. 4.3 (b)) deponiert. Die Oberfläche der bei niedrigerem Druck gewachsenen Schicht zeigt deutlich größere Körner und eine größere RMS-Rauigkeit von ca. 30 nm als die der bei höherem Druck gewachsenen Schicht mit einer RMS-Rauigkeit von 6 nm.

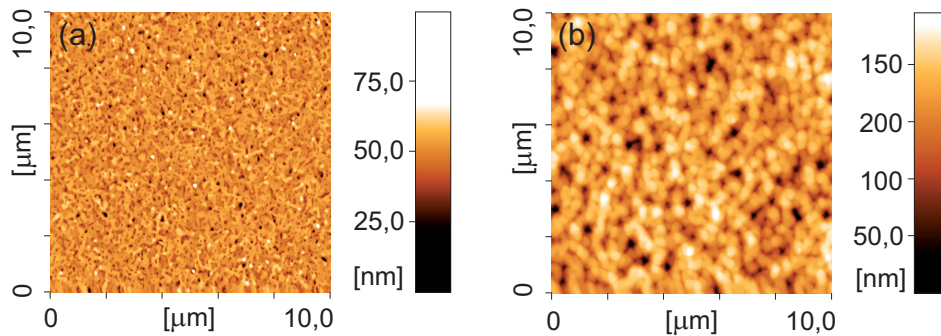


Abbildung 4.3: AFM-Untersuchungen der Oberfläche von Zinkoxidschichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffhintergrunddrücken von (a) $P(\text{O}_2) = 10 \text{ Pa}$ und (b) $P(\text{O}_2) = 2 \text{ Pa}$ aufgewachsen wurden. Die übrigen Wachstumsparameter bei beiden Schichten waren eine Energiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ und eine Wachstumstemperatur von $T \approx 450^\circ\text{C}$. Es wurden 2340 Laserpulse mit einer Frequenz von 3 Hz ablatiert.

Die Untersuchungen der Oberfläche von Zinkoxidschichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffhintergrunddrücken gewachsen wurden, ergeben, dass bei unseren Wachstumsparametern die Korngröße mit ansteigendem Sauerstoffhintergrunddruck abnimmt. Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche Ausdehnung der Körner liegt in der bei niedrigerem Druck höheren Beweglichkeit der Atome und Atomverbände auf der Oberfläche der Schicht. Bei höherer Beweglichkeit können verschiedene Materialeinheiten auf der Oberfläche zu größeren Inseln zusammenwachsen.

4.1.1.3 Einfluss der Substrattemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf das Wachstum und die Auswirkung auf die Qualität der Schichten wurde diese über einen großen Bereich zwischen $T = 110^\circ\text{C}$ und $T = 820^\circ\text{C}$ variiert (vgl. auch [251]). Daher ist die Diskussion der Ergebnisse in zwei Abschnitte, einen für niedrige und einen für hohe Temperaturen, unterteilt. Die Grenze verläuft bei $T \approx 450^\circ\text{C}$. Außerdem wird auf die epitaktische Ausrichtung zwischen Substrat und Schicht eingegangen.

Wachstum bei niedrigen Temperaturen

In Abbildung 4.4 sind Untersuchungen des Wachstums von Zinkoxid auf *c*-Saphirsubstraten im Temperaturbereich bis 450 °C dargestellt. Teil (a), (b) und (c) der Abbildung zeigen RHEED-Beugungsbilder der Oberfläche nach Abschluss des Schichtwachstums bei Wachstumstemperaturen von $T \approx 110^\circ\text{C}$, $T \approx 290^\circ\text{C}$ bzw. $T \approx 450^\circ\text{C}$. Auf den RHEED-Aufnahmen ist deutlich das Durchstrahlmuster einer aus dreidimensionalen Inseln bestehenden Oberfläche zu erkennen.

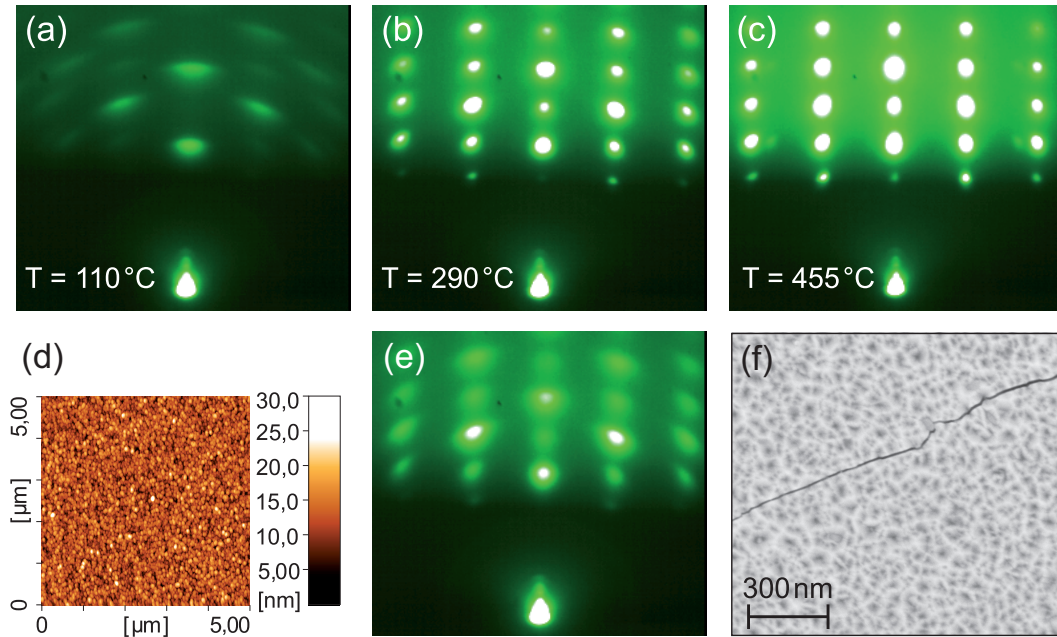


Abbildung 4.4: Untersuchungen des Wachstums von Zinkoxid auf *c*-Saphirsubstraten bei niedrigen Temperaturen zwischen 110 °C und 450 °C. Zur Deposition wurden bei einer Energiedichte von $E_T \approx 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ und einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ 2340 Laserpulse mit einer Frequenz von $f = 3 \text{ Hz}$ ablatiert. Der Depositionsvorgang wurde stellenweise zur Auswertung unterbrochen. RHEED-Beugungsbilder, aufgenommen nach Abschluss der Deposition einer Zinkoxidschicht bei einer Temperatur von (a) $T \approx 110^\circ\text{C}$, (b) $T \approx 290^\circ\text{C}$ und (c) $T \approx 450^\circ\text{C}$. (d) AFM-Aufnahme der Oberfläche der bei einer Temperatur von $T \approx 110^\circ\text{C}$ deponierten Zinkoxidschicht. (e) RHEED-Aufnahme der bei einer Temperatur von $T \approx 290^\circ\text{C}$ gewachsenen Zinkoxidschicht nach 120 ablatierten Laserpulsen. (f) REM-Aufnahme der Oberfläche der bei $T \approx 290^\circ\text{C}$ gewachsenen Zinkoxidschicht.

Bei der Deposition mit einer Temperatur von $T \approx 110^\circ\text{C}$ ist eine Oberfläche bestehend aus 3D-Strukturen mit einer RMS-Rauigkeit um die 3 nm entstanden (vgl. Abbildung 4.4 (d)). Jedoch sind die einzelnen Kristallite in der Schichtebene gegeneinander verdreht aufgewachsen, was deutlich an den in Richtung der *Laue*-Kreise verschmierten RHEED-Reflexen zu erkennen ist. Eine Verdrehung der Kristallite außerhalb der Schichtebene war nicht zu beobachten, da $\Theta/2\Theta$ -XRD-Messungen nur die (0001)-Peaks des Zinkoxids zeigen.

Mit ansteigender Wachstumstemperatur beobachtet man eine Abnahme der Verdrehung der Kristallite in der Ebene. In dem RHEED-Beugungsbild der Oberfläche der Schicht mit einer Wachstumstemperatur von $T \approx 290^\circ\text{C}$ ist die sichelförmige Ausdehnung der Reflexe nach 120 Laserpulsen (vgl. Abb. 4.4 (e)) noch deutlich zu erkennen. Nach Ende des Wachstums sind die Verzerrungen nur an den Rändern der Aufnahme sichtbar (vgl. Abb. 4.4 (b)). Außerdem fällt auf, dass die bei einer Wachstumstemperatur von $T \approx 290^\circ\text{C}$ aufgewachsene Zinkoxid-

schicht im Anschluss an das Abkühlen auf Raumtemperatur Risse aufweist (vgl. Abb. 4.4 (f)). Erst im RHEED-Beugungsbild der Oberfläche der bei einer Temperatur von $T \approx 450^\circ\text{C}$ gewachsenen Schicht sind keine Verzerrungen der Kristallite in Richtung der *Laue*-Kreise zu erkennen (vgl. Abb. 4.4 (c)). Diese Schicht ist kristallin im Modus des dreidimensionalen Inselwachstums aufgewachsen.

Wachstum bei hohen Temperaturen

Bei höheren Substrattemperaturen wachsen die Zinkoxidschichten auf (0001)-Saphir ebenfalls im Modus des 3D-Inselwachstums auf. In Abbildung 4.5 (a) und (d) sind RHEED-Aufnahmen nach Abschluss des Wachstums von zwei Zinkoxidschichten, die bei Temperaturen von $T \approx 620^\circ\text{C}$ bzw. $T \approx 800^\circ\text{C}$ aufgewachsen wurden, abgebildet.

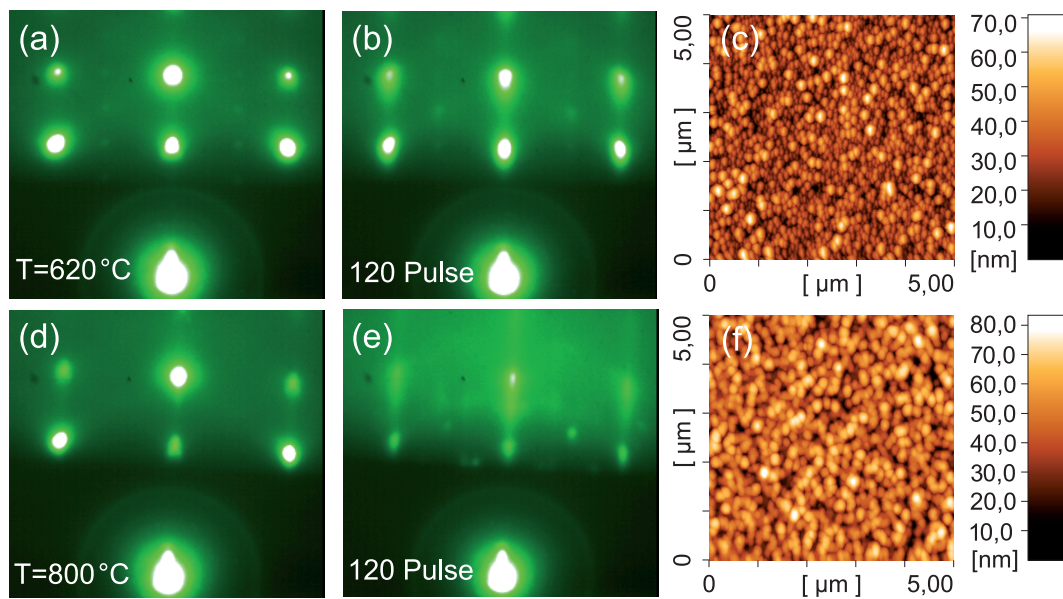


Abbildung 4.5: Untersuchungen des Wachstums von Zinkoxid auf (0001)-Saphir bei hohen Wachstumstemperaturen. RHEED-Beugungsbilder einer Zinkoxidschicht, gewachsen bei einer Temperatur von $T \approx 620^\circ\text{C}$ (a) nach Abschluss des Wachstumsprozesses bzw. (b) nach 120 ablatierten Laserpulsen sowie (c) AFM-Aufnahme der Oberfläche. RHEED-Beugungsbilder einer Zinkoxidschicht, gewachsen bei einer Temperatur von $T \approx 800^\circ\text{C}$ (a) nach Abschluss des Wachstumsprozesses bzw. (b) nach 120 ablatierten Laserpulsen sowie (c) AFM-Aufnahme der Oberfläche.

Beide Schichten zeigen nach Abschluss des Wachstums ein für dreidimensionales Inselwachstum typisches Durchstrahlmuster bestehend aus punktförmigen RHEED-Reflexen. Eine Verdrehung der einzelnen Kristallite gegeneinander ist innerhalb der Schichtebene nicht zu erkennen. Die RHEED-Aufnahme der bei der höheren Temperatur gewachsenen Schicht zeigt etwas schmalere Reflexe.

Der Unterschied zwischen den Schichten wird deutlicher beim Vergleich von RHEED-Aufnahmen in einem frühen Stadium des Wachstums. Das RHEED-Beugungsbild der Schicht mit der Wachstumstemperatur von $T \approx 620^\circ\text{C}$, aufgenommen nach 120 ablatierten Laserpulsen, zeigt bereits das Durchstrahlmuster mit annähernd kreisförmigen Reflexen (vgl. Abb. 4.5 (b)). Die RHEED-Reflexe des Beugungsbildes der Zinkoxidschicht mit einer Wachstumstemperatur von $T \approx 800^\circ\text{C}$, das ebenfalls nach 120 deponierten Laserpulsen aufgenommen

wurde, weisen eine Ausdehnung in vertikaler Richtung auf (vgl. Abb. 4.5 (d)). Diese *kolumnaren Reflexe* deuten auf eine glattere Oberfläche mit größerer Ausdehnung von Bereichen gleicher Höhe hin.

Eine mögliche Erklärung dafür ist die bei höherer Temperatur größere Beweglichkeit der Einheiten an der Oberfläche der Schicht. Im frühen Stadium des Wachstums deuten die RHEED-Untersuchungen auf eine Art zweidimensionalen Wachstumsmodus hin. Im Verlauf des Schichtwachstums, mit ansteigender Schichtdicke, verkleinern sich diese Bereiche gleicher Höhe und der Wachstumsmodus geht in ein dreidimensionales Inselwachstum über.

Vergleicht man die AFM-Aufnahmen beider Schichtoberflächen (vgl. Abb. 4.5 (c) und (f)), zeigt sich, dass beide Oberflächen eine dreidimensionale Struktur aus Inseln aufweisen. Die Inseln der bei $T \approx 800^\circ\text{C}$ gewachsenen Schicht haben jedoch eine größere Ausdehnung als die der bei $T \approx 620^\circ\text{C}$ deponierten Schicht. Die RMS-Rauigkeit ist bei der höheren Wachstumstemperatur hingegen mit ca. 13 nm etwas größer als bei der niedrigeren Wachstumstemperatur mit ca. 11 nm.

Epitaktische Ausrichtung von Substrat und Schicht

Einkristalline Zinkoxidschichten, die auf (0001)-Saphirsubstraten aufgewachsen werden, haben im Normalfall parallel ausgerichtete *c*-Achsen, d.h. es besteht folgende epitaktische Beziehung in Bezug auf die Kristallrichtung senkrecht zur Oberfläche zwischen Schicht und Substrat: $(0001)_{\text{ZnO}} // (0001)_{\text{Saphir}}$. Zusätzlich können die Dünnschichten in der Ebene um die *c*-Achse gegeneinander verdreht aufgewachsen sein. Dabei kommen verschiedene Orientierungen vor (vgl. z. B. [252]). In den meisten Fällen sind die hexagonalen Gitter in der Ebene dann um 30° gegeneinander verdreht [35].

Bei den von uns konventionell aufgewachsenen Zinkoxidschichten ist die parallele Ausrichtung der *c*-Achsen von Substrat und Schicht ebenfalls zu beobachten. Bei der epitaktischen Ausrichtung innerhalb der Ebene ergibt sich eine Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur. Aufschluss über die Verdrehung der hexagonalen Kristallgitter gegeneinander liefert die RHEED-Untersuchung. Zur Erläuterung des Sachverhaltes sind in Abbildung 4.6 RHEED-Aufnahmen von Substrat und einer bei einer Temperatur von 620°C gewachsenen Zinkoxidschicht aus verschiedenen Kristallrichtungen mit zugehörigem Verlauf der Intensität gezeigt.

In Teil (a) und (b) sowie (d) und (e) sind RHEED-Aufnahmen eines (0001)-Saphirsubstrats bzw. einer Zinkoxidschicht bei einer Substrattemperatur von $T \approx 620^\circ\text{C}$ gezeigt. Das RHEED-Beugungsbild in Teil (a) bzw. (d) der Abbildung ist mit dem einfallenden Elektronenstrahl aus der $[1\bar{2}10]$ -Richtung des Saphirsubstrats aufgenommen, Teil (b) bzw. (e) hingegen wurde mit einfallendem Elektronenstrahl aus der $[1\bar{1}00]$ -Richtung des Saphirsubstrates aufgenommen. Dafür wurde die Probe in der Ebene um 30° um die *c*-Achse gedreht. Wie bei sechs zähliger Kristallsymmetrie üblich, wiederholt sich das RHEED-Beugungsbild alle 60° . Abbildung 4.6 (c) bzw. (f) zeigt anhand des horizontalen Verlaufs der RHEED-Intensität die Abstände der RHEED-Reflexe. Der Ort, an dem die Intensitätsprofile aufgenommen wurden, ist über farbige Balken in der jeweiligen RHEED-Aufnahme markiert. Bei dieser Temperatur wächst das hexagonale Gitter von Zinkoxid um 30° gedreht gegenüber dem hexagonalen Gitter des Saphirsubstrats auf. Darüber hinaus ist in den RHEED-Aufnahmen zu erkennen, dass bei der Temperatur von $T \approx 620^\circ\text{C}$ geringe Anteile der Schicht nicht in der Ebene gedreht aufgewachsen sind (vgl. gelbe Markierung). Dies ist bei einer Wachstumstemperatur von $T \approx 800^\circ\text{C}$ nicht zu beobachten.

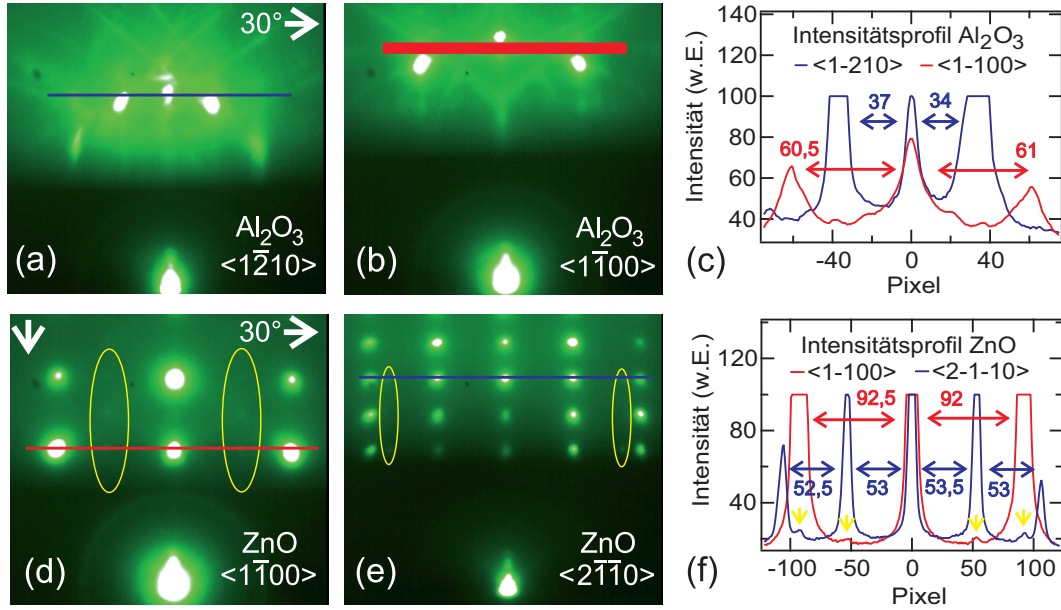


Abbildung 4.6: Epitaktische Beziehungen zwischen Zinkoxidschicht und (0001)-Saphirsubstrat innerhalb der Schichtebene. RHEED-Aufnahmen eines (0001)-Saphirsubstrats bei einer Temperatur von $T \approx 620^\circ\text{C}$ (a) bei einfallendem Elektronenstrahl aus der $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung und (b) nach Drehung um 30° um die c -Achse mit einfallendem Elektronenstrahl aus der $[1\bar{1}00]$ -Richtung sowie (c) Intensitätsprofil mit Angaben zu den Abständen der RHEED-Reflexe. RHEED-Aufnahmen einer Zinkoxidschicht nach Abschluss der Ablation von 2340 Laserpulsen mit einer Frequenz von 3 Hz bei einer Temperatur von $T \approx 620^\circ\text{C}$, einer Energiedichte von $E_T \approx 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ sowie einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ (d) unter einfallendem Elektronenstrahl aus der $[1\bar{1}00]$ -Richtung und (e) nach Drehung um 30° um die c -Achse unter einfallendem Elektronenstrahl aus der $[2\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung sowie (f) Intensitätsprofil mit Angaben zu den Abständen der RHEED-Reflexe. Die Schicht ist in folgender epitaktischer Beziehung auf das Substrat aufgewachsen: $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{Saphir}}$. Bei dieser Wachstumstemperatur sind geringe Anteile der Schicht innerhalb der Ebene nicht verdreht, d. h. in der epitaktischen Beziehung $[\bar{1}\bar{2}10]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{Saphir}}$, aufgewachsen (zu erkennen in den gelb markierten Bereichen).

Im Gegensatz zu den hohen Wachstumstemperaturen zwischen $T \approx 620^\circ\text{C}$ und $T \approx 800^\circ\text{C}$ wachsen unsere Zinkoxidschichten bei den niedrigeren Substrattemperaturen zwischen $T \approx 110^\circ\text{C}$ und $T \approx 455^\circ\text{C}$ in einer anderen Beziehung in der Ebene zwischen Substrat und Schicht auf. Während die Schichten bei hohen Wachstumstemperaturen in Bezug auf die Kristallstruktur innerhalb der Ebene um 30° gedreht in der epitaktischen Orientierung $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{Saphir}}$ aufwachsen, wachsen die Schichten bei niedrigen Temperaturen in gleicher Beziehung innerhalb der Ebene zum Substrat, d. h. in der epitaktischen Orientierung $[\bar{1}\bar{2}10]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{Saphir}}$, auf.

Die Gitterfehlانpassung zwischen Saphir und Zinkoxid bei paralleler Ausrichtung der a -Achsen beträgt ca. 32 %. Durch die Rotation um einen Winkel von 30° verringert sich die Gitterfehlانpassung innerhalb der Ebene auf 18 %. Die Rotation kommt zustande, weil sich das Zinkoxidgitter am Sauerstoffuntergitter der Saphirkristallstruktur ausrichtet. Die Ausrichtung wird durch die Sauerstoffterminierung der Substratoberfläche begünstigt [253]. Mögliche Ursache für die von der Wachstumstemperatur abhängigen unterschiedlichen epitaktischen Ausrichtungen der Gitter ist die höhere Beweglichkeit der Materialeinheiten auf der Oberfläche, die ein Andocken an das Sauerstoffuntergitter des Substrates vereinfacht.

4.1.1.4 Zusammenfassung und optimale Wachstumsbedingungen

Nachfolgend sind die *optimalen Wachstumsbedingungen* sowie die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung zusammenfassend dargestellt. Außerdem werden die *elektrischen Eigenschaften* der Schichten diskutiert.

Optimale Wachstumsbedingungen

Insgesamt haben die durchgeführten Untersuchungen für unsere Umgebungsbedingungen für das konventionelle Wachstum von Zinkoxid auf (0001)-Saphir mit der *in-situ* RHEED-PLD-Anlage Folgendes ergeben: Der optimale Sauerstoffhintergrunddruck liegt bei einem Wert von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$, für die Laserenergiedichte auf der Targetoberfläche ergibt sich der Bereich zwischen $1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \leq E_T \leq 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ und die Wachstumstemperatur liegt bei einem Wert von $T \approx 450^\circ\text{C}$. Bei diesen Parametern wachsen die Zinkoxiddünnschichten kristallin in der Wachstumsart des dreidimensionalen Inselwachstums auf. Durch die Optimierung der Parameter wurde die Rauigkeit von 100 nm auf 2 nm reduziert. Die Schichten weisen keine verdrehten Kristallite oder polykristallinen Anteile auf und sind frei von Rissen. Die strukturelle Qualität der Schichten ist gut (vgl. dazu auch Abbildung 4.7).

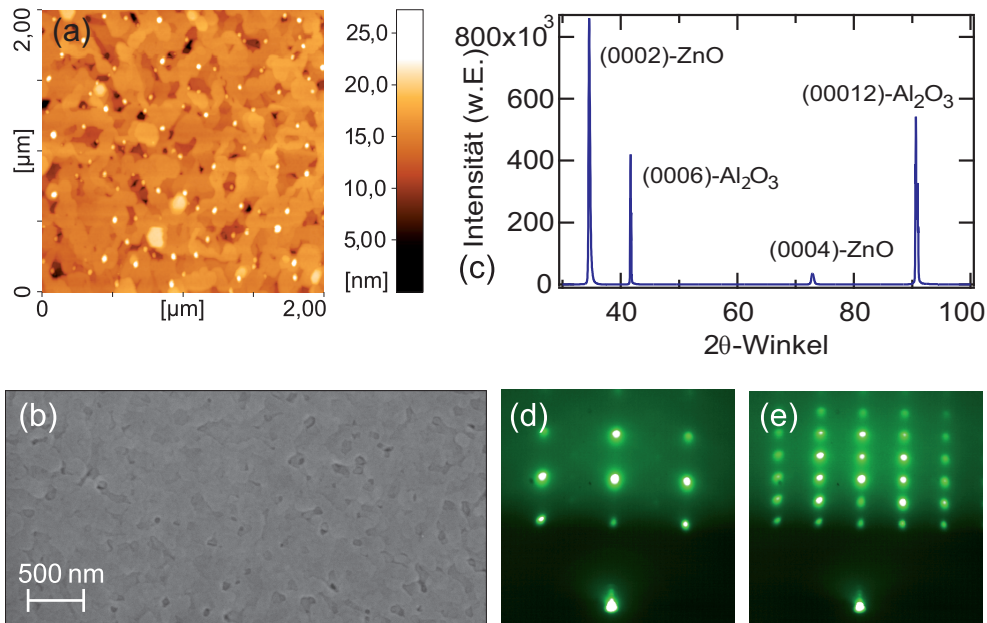


Abbildung 4.7: Untersuchungen zur strukturellen Qualität von Zinkoxiddünnschichten, gewachsen auf (0001)-Saphir bei für die kontinuierliche Deposition optimierten Bedingungen. Für die Deposition der Schichten wurden 2340 Laserpulse mit einer Frequenz von 3 Hz bei einer Wachstumstemperatur von $T \approx 450^\circ\text{C}$ und einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ ablatiert. (a) AFM- und (b) REM-Aufnahme der Oberfläche einer Zinkoxidschicht, gewachsen mit einer Energiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ bzw. $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. (c) θ -2 θ -XRD-Messung einer Zinkoxidschicht, gewachsen mit einer Energiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. (d) und (e) RHEED-Aufnahmen einer Zinkoxidschicht, gewachsen bei einer Energiedichte von $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Zwischen den beiden RHEED-Aufnahmen wurde die Dünnschicht um 30° um die c -Achse rotiert.

In Abbildung 4.7 (a) und (b) sind AFM- bzw REM-Aufnahmen der Oberflächen der bei Energiedichten von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ bzw. $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ gewachsenen Zinkoxidschichten gezeigt. Beide Schichten zeigen Oberflächen mit dreidimensionaler Struktur bestehend aus miteinan-

der verbundenen Inseln. Die RMS-Rauigkeiten liegen bei 2 nm. Betrachtet man die RHEED-Beugungsbilder nach Abschluss des Wachstums, zeigt sich jeweils nach Rotation von 30° um die c -Achse der Schicht ein symmetrisches Beugungsmuster (vgl. Abb. 4.7 (d) und (e)). Bei einer Drehung von 60° ergibt sich entsprechend der hexagonalen (sechszähligen) Symmetrie jeweils das identische Beugungsmuster.

Die θ - 2θ -Röntgenmessungen (vgl. Abb. 4.7 (c)) zeigen deutlich die (0001)-Peaks des Al_2O_3 -Substrates und der Zinkoxiddünnschicht. Die c -Achsen des Saphirsubstrats und der aufgewachsenen Zinkoxidschichten sind parallel ausgerichtet. Die epitaktische Beziehung innerhalb der Ebene zwischen den Kristallstrukturen der Substrate und der Dünnschichten ist temperaturabhängig. Bei der Wachstumstemperatur von $T \approx 450^\circ\text{C}$ wachsen die Zinkoxidschichten in gleicher Orientierung innerhalb der Ebene zum Substrat, d. h. in der epitaktischen Orientierung $[\bar{1}\bar{2}10]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{Saphir}}$ auf.

Elektrische Eigenschaften

Unter den für konventionelles Wachstum optimierten Bedingungen sind die deponierten Zinkoxiddünnschichten einkristallin und orientiert in guter struktureller Qualität aufgewachsen. Unsere Zinkoxidschichten sind n -halbleitend. Die elektrische Vermessung der Zinkoxidschichten bestätigt die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung. Die bei einer Energiedichte von $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ und einer Substrattemperatur von $T \approx 450^\circ\text{C}$ gewachsene Schicht hat bei Raumtemperatur die höchste *Hall*-Beweglichkeit der konventionell deponierten Schichten (vgl. auch [251]). Diese wurde über eine elektrische Vermessung mit der *Van-der-Pauw*-Methode zu $\mu = 30 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bestimmt.

In der Literatur findet man eine weite Streuung der *Hall*-Beweglichkeiten μ und der Ladungsträgerkonzentrationen n von polykristallinen gesinterten Proben, aufgewachsenen Dünnschichten und gezüchteten Einkristallen aus Zinkoxid (vgl. z. B. [35, 38, 39, 254]). Undotiertes Zinkoxid weist Ladungsträgerkonzentrationen in Größenordnungen von ca. $n = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ für gezüchtete Einkristalle bis hin zu Werten von ca. $n = 2,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ für mittels der HF-Magnetron-Sputter-Technik gewachsene Schichten auf [35, 39, 255]. Die *Hall*-Beweglichkeiten bei Raumtemperatur reichen zwar hinauf bis zu Werten von über $\mu = 400 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [252], für konventionell gewachsene Schichten liegt diese aber meist unterhalb von $100 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [256].

In [256] wurden nicht-konventionell in einem mehrstufigen Prozess Zinkoxidschichten auf c -plane-Saphirsubstrate mit der Methode der gepulsten Laserdeposition aufgewachsen. Die Proben mit den hohen Beweglichkeiten ($115 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bis $155 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei 300 K) hatten geringe Versetzungsdichten und zeigten atomar glatte Oberflächen mit Korngrößen zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$. Die Zinkoxidschichten, die als Ausgangspunkt in einem einstufigen PLD-Prozess aufgewachsen wurden, zeigten höhere Versetzungsdichten, Korngrößen von 200 nm bis 300 nm und *Hall*-Beweglichkeiten von $30 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [35]. Diese *Hall*-Beweglichkeiten entsprechen den *Hall*-Beweglichkeiten der von uns unter optimierten Bedingungen konventionell deponierten Zinkoxiddünnschichten.¹

Die Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur unserer optimierten, konventionell gewachsenen Zinkoxidschichten liegt mit $n = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [251] im Bereich der in der einschlägigen Literatur berichteten Werte [35], ist jedoch deutlich größer als der bei den konventionell deponierten Zinkoxidschichten in [256] angegebene Wert von $n = 5,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

¹Zur Abhängigkeit der *Hall*-Beweglichkeit von der lateralen Korngröße von auf Saphirsubstraten deponiertem Zinkoxid siehe auch [252].

Mögliche Ursache für die hohe Dichte an Ladungsträgern ist die Diffusion von Aluminiumionen des Substrates in die Zinkoxiddünnschicht. Die Aluminiumionen fungieren dort als Donatoren. In [257] wurden, bedingt durch die thermische Diffusion von Aluminiumionen des Substrates in die Schicht, Ladungsträgerdichten in der Größenordnung von $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Bewusst mit Aluminium dotierte Zinkoxidschichten können Ladungsträgerkonzentrationen in der Größenordnung von $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erreichen [258]. Der Effekt der Diffusion von Aluminium aus dem Substrat in die Zinkoxidschicht kann durch eine auf das Substrat aufgewachsene Zwischenschicht (z. B. aus Magnesiumoxid) vermieden werden (vgl. z. B. [256, 259]).

Fazit

Die Qualität der bei optimalen Bedingungen mit konventionellen Wachstumsmethoden deponierten Zinkoxidschichten ist gut, aber nicht ideal für den Einsatz in Mehrlagenbauelementen. Daher wurden in Bezug auf das Wachstum andere, innovativere Konzepte verfolgt, auf die nachfolgend eingegangen wird.

Die obigen Untersuchungen des konventionellen Wachstums liefern Anhaltspunkte für die Verbesserung der Qualität der Dünnschichten. Zum einen deuten die in der *in-situ* RHEED-Charakterisierung unter bestimmten Bedingungen beobachtbaren *columnaren Reflexe* auf anfängliches anteiliges zweidimensionales Wachstum hin. Zum anderen gibt die Beobachtung der Vergrößerung der Inseln an der Schichtoberfläche bei niedrigerem Sauerstoffhintergrunddruck und höherer Substrattemperatur, hervorgerufen durch die höhere Beweglichkeit der modularen Einheiten, Hinweise für die Entwicklung neuer innovativer Konzepte.

4.1.2 Innovatives Wachstum von Zinkoxid

Eine sehr gute strukturelle Qualität der Dünnschichten ist die Voraussetzung für die *p*-Dotierung von Zinkoxid sowie den Einsatz in Mehrlagenbauelementen. Über die Anwendung innovativer Wachstumstechniken und Prozesse ist eine Verringerung der Versetzungsdichte und eine Verbesserung der Materialqualität möglich. Gemeinsam mit der Stabilisierung der Dopanden ist dies ein Weg, eine reproduzierbare, hinreichende und stabile *p*-Dotierung von Zinkoxiddünnschichten zu erreichen [260]. Darüber hinaus ermöglicht die verbesserte Qualität der gewachsenen Schichten einen Fortschritt für den Einsatz der Schichten in Mehrlagenbauelementen.

Dünnschichten, die in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus aufwachsen, haben die beste strukturelle Qualität. Die auf (0001)-Saphirsubstrate konventionell deponierten Zinkoxidschichten wachsen im Modus des dreidimensionalen Inselwachstums auf. Insbesondere die hohe Gitterfehlانpassung von 32 % (bzw. 18 % bei Rotation der Kristallstrukturen um 30° in der Ebene) ist für zweidimensionales Dünnschichtwachstum nachteilig. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit zum einen versucht, über eine Verringerung der Gitterfehlانpassung eine Verringerung der Versetzungsdichte und eine Verbesserung der Dünnschichtqualität zu erreichen. Zum anderen wird versucht, über die Anwendung einer modernen Wachstumstechnik bei der gepulsten Laserdeposition, unter Verwendung der *in-situ* Hochdruck-RHEED-Charakterisierung, zweidimensionales Wachstum von Zinkoxid bei Wachstumsbedingungen zu erzwingen, bei denen normalerweise dreidimensionales Wachstum vorherrscht.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Untersuchungen zu innovativen Konzepten zum Wachstum von Zinkoxid vorgestellt. Zunächst wird auf die *Verringerung der Gitterfehlانpassung* mittels des Wachstums von gitterangepassten *ScAlMgO₄-Schichten* eingegangen,

anschließend wird das Wachstum von Zinkoxid auf Saphir mit der innovativen Methode der PLID-(*pulsed laser interval deposition*-)Methode beschrieben. Abschließend wird die Erzwingung zweidimensionalen Wachstums von Zinkoxid durch den Einsatz der PLID-Methode für das Wachstum auf gitterangepassten *GaN/Saphir* vorgestellt.

4.1.2.1 Verringerung der Gitterfehlانpassung / ScAlMgO_4 -Schichten

Zur Verringerung der Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Dünnschicht kann entweder die Gitterkonstante der Schicht oder die des Substrats angepasst werden.

Die Änderung der Gitterkonstante der Dünnschicht kann z.B. über die Dotierung mit anderen Materialien erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass mit der Eindotierung auch eine Veränderung der Materialeigenschaften verbunden ist, die möglicherweise die Eigenschaften des Materials derart verändert, dass es für die angedachten Anwendungen nicht mehr geeignet ist. Für die Verringerung der Gitterfehlانpassung über die Veränderung der Gitterkonstanten des Materials der Dünnschicht bietet sich bei Zinkoxid die Legierung $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ an. Je nach Magnesiumanteil der Verbindung ist die Kristallstruktur hexagonal ($x \leq 0,4$) oder kubisch ($x \geq 0,6$) [36]. Dieser Ansatz hat mehrere Nachteile. Zum einen ändert sich mit der Dotierung die Bandlücke und damit verändern sich die Eigenschaften des Materials, zum anderen haben die Materialien Magnesiumoxid und Zinkoxid unterschiedliche Kristallstrukturen, was zu metastabilen Phasen bei der Kombination führen kann. Beim Wachstum der Legierung mit der Methode der gepulsten Laserdeposition kommt ein weiterer Nachteil hinzu: Durch die deutlich unterschiedlichen Schmelzpunkte von Magnesium- und Zinkoxid wird die Bildung von *Droplets* während der Deposition begünstigt. Es wurden sowohl hexagonale als auch kubische $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -Schichten mit $x = 0,2$, $x = 0,6$ und $x = 0,8$ aufgewachsen.² Aus den zuvor genannten Gründen wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Die Änderung der Gitterkonstanten beim Substrat ist über die Verwendung eines anderen Substratmaterials möglich (sofern dieses in ausreichender Menge und Qualität vorhanden ist) oder über das Wachstum von Gitteranpassungsschichten auf einem herkömmlichen Substrat wie z.B. Saphir. Für eine Übersicht über mögliche Substratmaterialien sei auf [35] verwiesen. In der einschlägigen Literatur finden sich für das Wachstum von Zinkoxid verschiedene Veröffentlichungen, bei denen Zwischenschichten zur Verbesserung der Zinkoxidschichten verwendet wurden (vgl. z.B. [256, 259, 261, 262]).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals versucht, Scandiummagnesiumaluminiumoxid (ScAlMgO_4) als Gitteranpassungsschicht auf (0001)-Saphirsubstrate aufzuwachsen. Das Material ScAlMgO_4 ist als Zwischenschicht interessant, da es eine sehr geringe Gitterfehlانpassung zu Zinkoxid innerhalb der *ab*-Ebene aufweist. In [24] wurde berichtet, dass es erstmals gelungen ist, auf Substraten aus (0001)- ScAlMgO_4 mittels *p*-dotiertem Zinkoxid eine blaue Leuchtdiode basierend auf einem *p-i-n*-Übergang herzustellen. Die Zinkoxidschichten wurden mit der Methode der gepulsten Laserdeposition mit angeschlossener *in-situ* RHEED-Charakterisierung gewachsen. Die *p*-Dotierung wurde in erster Linie über eine Qualitätsverbesserung der Dünnschichten durch den Modus des zweidimensionalen Lagenwachstum auf den annähernd gitterangepassten Substraten möglich.

Da ScAlMgO_4 -Substrate nicht in ausreichender Menge und Qualität kommerziell verfügbar sind, wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob sich das Material ScAlMgO_4 als Schicht

²Für Details zu dem Wachstum sei an dieser Stelle auf [176, 240] verwiesen.

zur Gitteranpassung auf Saphirsubstrate in ausreichender Qualität aufwachsen lässt. In den nachfolgenden Abschnitten ist die Untersuchung des Wachstums der Schichten aus ScAlMgO_4 beschrieben.

Kristallstruktur

Das Material ScAlMgO_4 kristallisiert in der YbFe_2O_4 -Struktur mit folgenden Gitterkonstanten: $a = 3,236(1)$ (hexagonal) und $c = 25,15(1)$ [203]. Die YbFe_2O_4 -Struktur ist trigonal und wird durch die Raumgruppe $R\bar{3}m$ beschrieben [263]. Die Struktur besteht in (0001)-Richtung aus einer Stapelfolge von $(\text{Mg,Al})\text{O}_x$ - und ScO_y -Lagen [264]. Dabei sind die Sauerstoffionen näherungsweise in einer Art dichtester Kugelpackung angeordnet.

Als Substratmaterial wurde ScAlMgO_4 zunächst für das Wachstum von GaN vorgeschlagen und eingesetzt [204]. Hergestellt werden die Einkristallsubstrate mit der *Czochralski*-Methode. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten betragen $6,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ in Richtung der a -Achse und $12,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ in Richtung der c -Achse. Die Gitterfehlانpassung zu Zinkoxid beträgt in der Ebene $\frac{\Delta a}{a} = 0,09\%$.

Stand der Forschung

In [265] wird berichtet, dass beim Wachstum von Zinkoxid durch die Verwendung von (0001)- ScAlMgO_4 als Substratmaterial eine deutliche Verbesserung der strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften der Schichten erreicht wurde. Im Gegensatz zu den Schichten, die auf Saphir gewachsen wurden, waren die Schichten auf den ScAlMgO_4 -Substraten zweidimensional gewachsen und wiesen neben einer wesentlich glatteren Oberfläche auch in den elektrischen Eigenschaften eine hohe Beweglichkeit von $\mu \approx 100 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei einer niedrigen Ladungsträgerkonzentration von $n \approx 10^{15} \frac{1}{\text{cm}^3}$ auf. Diese Eigenschaften der Dünnschichten boten einen idealen Ausgangspunkt für eine p -Dotierung von Zinkoxid.

In [24] wird berichtet, dass auf ScAlMgO_4 -Substraten mittels gepulster Laserdeposition eine violette Leuchtdiode auf der Basis von Zinkoxid realisiert und charakterisiert wurde. Über Anwendung der RTM-*(repeated temperature modulation)* Wachstumstechnik wurde p -Dotierung erreicht, indem Stickstoff bei zweidimensionalem Wachstum mit niedrigerer Temperatur eingebaut wurde. Für die Herstellung der Leuchtdiode wurde auf einer Zinkoxidzwischen-schicht mittels zweidimensionalem Lagenwachstum, kontrolliert über die *in-situ* RHEED-Technik, ein p - i - n -Übergang aus Zinkoxid mit atomar glatten Grenzflächen aufgebracht.

Vorbereitung des Schichtwachstums

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst geeignete Targets für das Wachstum der ScAlMgO_4 -Dünnschichten gefertigt. Da es den fertigen Stoff nicht zu kaufen gab, wurden die ScAlMgO_4 -Targets aus den einzelnen Verbindungen Al_2O_3 , MgO und Sc_2O_3 hergestellt. Die Herstellung der Targets und deren Optimierung ist ausführlich in Abschnitt 3.1.4 beschrieben. Das unter optimalen Bedingungen gefertigte Target ist für die Verwendung bei der gepulsten Laserdeposition geeignet, besteht laut Analyse der Röntgendaten aus polykristallinen ScAlMgO_4 und weist eine Dichte von 91 % in Bezug auf die Einkristalldichte auf.

Als Substrat wurde (0001)-Saphir verwendet. Es wurden sowohl unvorbehandelte, d. h. polierte Substrate als auch vorbehandelte Substrate mit einheitlich terminierter atomar glatter Oberfläche eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.2.6).

Als weitere Vorbereitung und als Ausgangspunkt für das eigentliche Wachstum der Schichten aus ScAlMgO_4 wurde die optische Ausdehnung der Plasmakeule bei verschiedenen Laserenergiedichten und Sauerstoffhintergrunddrücken angeschaut, fotografiert und ausgewertet.

In Abbildung 4.8 (a) und (b) sind beispielhaft zwei Fotografien von ScAlMgO_4 -Plasmakeulen gezeigt, aufgenommen bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 2 \text{ Pa}$ bzw. $P(\text{O}_2) = 8 \text{ Pa}$ und einer Laserenergiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ bzw. $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Plasmakeule existiert und Material vom Target abgetragen wird. Außerdem war zu beobachten, dass Ausprägung und Form der Plasmakeule deutlich von den Parametern Laserenergiedichte und Sauerstoffhintergrunddruck abhängig sind.

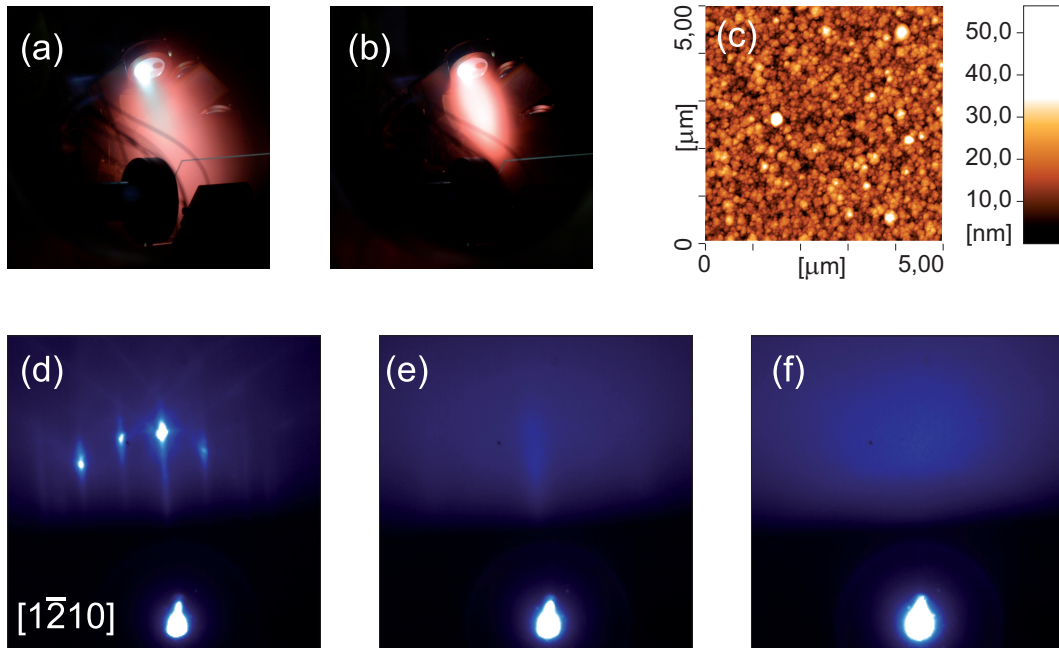


Abbildung 4.8: Untersuchungen des Wachstums des Materials ScAlMgO_4 in Hinblick auf den Einsatz als Gitteranpassungsschicht für Zinkoxid (vgl. auch [174]). Fotografien der Plasmakeule bei unterschiedlichem Sauerstoffhintergrunddruck bzw. unterschiedlicher Laserenergiedichte von (a) $P(\text{O}_2) = 2 \text{ Pa}$; $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ und (b) $P(\text{O}_2) = 8 \text{ Pa}$; $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$. Es ist deutlich die unterschiedliche Ausprägung und Ausdehnung der Plasmakeule bei den verschiedenen Parametern zu erkennen. (c)-(f) AFM- und RHEED-Aufnahmen einer ScAlMgO_4 -Schicht, gewachsen mit 20.000 Laserpulsen bei einer Frequenz von $f = 10 \text{ Hz}$, einer Laserenergiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 4 \text{ Pa}$ und einer Temperatur von $T = 800^\circ \text{C}$: (c) Rastermikroskopieaufnahme der Oberfläche. Es ist eine körnige, raue Oberfläche zu erkennen. Die RMS-Rauigkeit, ermittelt auf einer Größe von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, beträgt ca. 10 nm. RHEED-Aufnahmen (d) des Substrats und der ScAlMgO_4 -Dünnschicht (e) nach ca. 100 Laserpulsen und (f) nach Abschluss des Wachstums (20.000 Laserpulse). In den RHEED-Aufnahmen ist deutlich der Übergang vom kristallinen Beugungsbild des Substrats mit punktförmigen Reflexen bzw. zu schmalen vertikalen Streifen verlängerten Reflexen des ersten Laue-Kreises auf diffus leuchtende RHEED-Aufnahmen, die amorphes Wachstum der ScAlMgO_4 -Schicht bedeuten, zu erkennen.

Wachstum von ScAlMgO₄

Bei verschiedenen Laserenergien zwischen $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ und $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, Sauerstoffhintergrunddrücken von $P(\text{O}_2) = 3, 4, 5, 7$ und 8 Pa , Frequenzen von $f = 3 \text{ Hz}$ und $f = 10 \text{ Hz}$ sowie Temperaturen zwischen $T = 680^\circ\text{C}$ und $T = 830^\circ\text{C}$ wurde mit verschiedenen Targets auf vor- und unvorbehandelten Substraten das Material ScAlMgO₄ mit pro Schicht bis zu 20.000 Laserpulsen ablatiert.

Abbildung 4.8 (c) - (f) zeigt beispielhaft eine AFM-Aufnahme der Oberfläche sowie verschiedene *in-situ* RHEED-Beugungsbilder, die während des Wachstums einer ScAlMgO₄-Dünnschicht aufgenommen wurden. Auf der AFM-Aufnahme (vgl. Abbildung 4.8 (c)) ist eine raue, körnige Oberfläche zu erkennen. Die RMS-Rauigkeit der Schicht, ermittelt aus einer Fläche der Größe $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, beträgt ca. 10 nm. Betrachtet man den Einfluss der Wachstumsparameter auf die Rauigkeit der gewachsenen Schichten, führten die niedrigeren Wachstumstemperaturen, die niedrigeren Sauerstoffhintergrunddrücke und die höheren Energiedichten zu glatteren Oberflächen der Schichten.

Betrachtet man die RHEED-Untersuchungen, ergibt sich folgendes Bild: In Abbildung 4.8 (d)-(f) sind, da sich die RHEED-Daten der einzelnen Dünnschichten nicht signifikant unterscheiden, beispielhaft RHEED-Bilder, aufgenommen während des Wachstums einer der Schichten, dargestellt. Diese wurde mit 20.000 Laserpulsen bei einer Frequenz von $f = 10 \text{ Hz}$, einer Laserenergiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 4 \text{ Pa}$ und einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ gewachsen. Die RHEED-Beugungsbilder zeigen die Oberfläche des Al₂O₃-Substrates (Abb. 4.8 (d)), der ScAlMgO₄-Schicht nach 100 Laserpulsen (Abb. 4.8 (e)) bzw. nach Abschluss des Wachstum nach 20.000 Laserpulsen (Abb. 4.8 (f)).

Das RHEED-Beugungsbild des Substrates zeigt die einkristalline Struktur über die Reflexe des *Laue*-Kreises als scharfe Punkte bzw. Streifen sowie *Kikuchi*-Linien. Bereits nach 100 ablatierten Laserpulsen ist auf dem RHEED-Bild kein Beugungsmuster, sondern nur ein diffuses Leuchten zu erkennen. Dies ändert sich bis zum Ende des Wachstums nach 20.000 Laserpulsen nicht. Dies bedeutet, dass die ScAlMgO₄-Schichten nicht kristallin, sondern amorph aufgewachsen sind. Mit Röntgendiffraktometrie aufgenommene θ - 2θ -Messungen bestätigen, dass überwiegend amorphes ScAlMgO₄ aufgewachsen ist.³

Fazit und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der Geometrie unserer Anlage, insbesondere durch den relativ großen Abstand zwischen Target und Substrat und die auf etwas über 800°C begrenzte Wachstumstemperatur sowie dem zur Verdampfung des Targetmaterials eingesetzten *Excimer*-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm, es für uns mit den derzeitigen technischen Ausstattungen nicht möglich ist, kristallines ScAlMgO₄ in ausreichender Qualität aufzuwachsen, um dieses als Anpassungsschicht für das zweidimensionale Wachstum von Zinkoxid einzusetzen.

Da die Züchtung von ScAlMgO₄-Substraten Gegenstand aktueller Forschung ist [266] und diese bis zum heutigen Zeitpunkt nicht in ausreichender Menge und Qualität kommerziell erhältlich sind, bleibt der Ansatz des Wachstums einer Gitteranpassungsschicht insbesondere mit anderer PLD-Geometrie sowie der Verwendung eines Ablationslasers mit anderer Wellen-

³In den θ - 2θ -Messungen ist andeutungsweise nur ein Reflex zu erkennen, der polykristallinem ScAlMgO₄ zugeordnet werden kann. Für Details zu den Diffraktometriemessungen vergleiche auch [174].

länge vielversprechend. Aus der Analyse des Inhalts von [203] sowie [267] ergeben sich weitere Materialien, die aus Sicht der Gitterkonstanten und der Kristallstruktur als Gitteranpassungsschichten oder Substrate für Zinkoxid in Frage kommen (vgl. Tabelle 4.1).

Material	a -Gitterkonstante
ZnO	0,32498 nm
ScAlMgO₄	0,3236(1) nm
ScAlZnO₄	0,3242(1) nm
ScAlCoO₄	0,3247(1) nm
ScAlMnO₄	0,3260(1) nm

Tabelle 4.1: Mögliche Gitteranpassungsschichten für Zinkoxid

Als wir mit den Arbeiten zum Wachstum von ScAlMgO₄-Schichten im Jahr 2005 begonnen haben, gab es in der Literatur keine Veröffentlichungen zu diesem Thema. Es gibt aktuell immer noch sehr wenige Veröffentlichungen über das Wachstum von ScAlMgO₄. In [268] wird aber über *flux-mediated* Wachstum von ScAlMgO₄ bei hohen Substrattemperaturen mittels des Zusatzes von BiO_x berichtet. Die hohen Wachstumstemperaturen wurden über eine Laser-Substrat-Heizung erzeugt [269]. Über einen weiteren vielversprechenden Ansatz zum Wachstum von ScAlMgO₄-Schichten wird in [270, 271] berichtet. Dort wurde aus einer amorph gewachsenen ScAlMgO₄-Schicht über einen Temperprozess *ex-situ* nachträglich eine Kristallisierung der Schicht erreicht. Anschließend wurde darauf Zinkoxid deponiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus oben genannten Gründen andere Ansätze in Bezug auf das Wachstum von Zinkoxid weiterverfolgt, über die im Folgenden berichtet wird.

4.1.2.2 Intervalldeposition von Zinkoxid

Der Ansatz, der im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wird, um das Wachstum von qualitativ hochwertigen Zinkoxiddünnschichten für die Verwendung in Mehrlagenbauelementen zu erreichen, ist das Erzwingen von zweidimensionalem Wachstum über die Wachstumstechnik. Dafür wird die innovative Methode der *pulsed laser interval deposition* (PLID) eingesetzt.⁴

Bei der gepulsten Laserdeposition kann die Wachstumsart durch die Veränderung der Depositionsbedingungen beeinflusst werden. Bei dieser Wachstumstechnik besteht eine zeitliche Trennung zwischen der Ablation bzw. Deposition des Materials und dem Wachstum der Dünnschicht durch Rekristallisation. Daher gibt es die Möglichkeit, die Energie der einzelnen Materialeinheiten auf der Substratoberfläche auch unabhängig von den Ablationsparametern zu beeinflussen [13]. In [273] wurde durch bewusste Wachstumspausen eine Veränderung der Anordnung des deponierten Materials auf der Substratoberfläche und damit eine Verbesserung der Oberflächenqualität erreicht.

⁴Der Name PLID leitet sich aus dem Englischen von *pulsed laser interval deposition* ab, da die Deposition in Intervallen erfolgt [272].

Die *PLID*-Wachstumstechnik für die gepulste Laserdeposition wurde in [16] vorgestellt und am homoepitaktischen Wachstum von SrTiO_3 demonstriert. Mit der *PLID*-Methode ist es möglich, zweidimensionales Lagenwachstum bei Depositionsbedingungen zu erreichen, bei denen normalerweise dreidimensionales Wachstum vorherrschend ist [274]. Dieses wird über die hohe Depositionsrate in Kombination mit Relaxationsphasen möglich. Dadurch wird die hohe Übersättigung, die bei der gepulsten Laserdeposition vorherrscht, länger aufrechterhalten und damit die mittlere Inselgröße während des Wachstums minimiert. Damit wird die Diffusion der deponierten Materialeinheiten zwischen den Ebenen begünstigt und die Anlagerung von Material außerhalb der Monolage minimiert [16].

Möglich wird der Einsatz der Methode durch die Verwendung der *in-situ* Hochdruck-RHEED-Charakterisierung in Kombination mit der Wachstumstechnik der gepulsten Laserdeposition. Denn durch die Kontrolle des Wachstums über die RHEED-Intensitätsoszillationen wird es möglich, in jedem Wachstumsintervall die genaue Anzahl an Laserpulsen zu ablatieren, die benötigt werden, um eine Lage an Einheitszellen des Materials aufzuwachsen. Durch die Wachstumspause wird anschließend eine Anordnung der Materialeinheiten auf der Oberfläche zu einer vollständigen Lage erreicht [275].

Homoepitaktisch ist es möglich, mit der Methode der gepulsten Laserdeposition Zinkoxid in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus zu deponieren [21]. Bei sehr geringer Gitterfehlانpassung ist dies auch heteroepitaktisch möglich [24]. Bisher führten Versuche, die *PLID*-Methode beim Wachstum von Zinkoxid einzusetzen, zu keiner Verbesserung der Schichtqualität (vgl. [276]). Auch bei hoher Gitterfehlانpassung zwischen Dünnschicht und Substrat kann die *PLID*-Methode zu einer Verbesserung der Schichtqualität führen. In [277] wurde an einem System aus Magnesiumoxid als Substratmaterial und Strontiumtitanat als Dünnschicht (zwischen den beiden Materialien besteht eine Gitterfehlانpassung von 7,9 %) beobachtet, dass durch die *PLID*-Methode bei der Heteroepitaxie die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung in der nächsthöheren Wachstumslage unterdrückt und damit das zweidimensionale Wachstum verstärkt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher zunächst mit der *PLID*-Methode Zinkoxid auf (0001)-Saphirsubstrate aufgewachsen. Es wird untersucht, ob trotz der hohen Gitterfehlانpassung eine Verstärkung des zweidimensionalen Wachstumsmodus und damit eine Verbesserung der Schichtqualität erreicht werden kann. Anschließend wird das Wachstum von Zinkoxid mit der *PLID*-Technik auf gitterangepasstem GaN/Saphir untersucht. Ausschnitte der Untersuchungen sind in [278] veröffentlicht.

Intervalldeposition auf Saphir

In den nächsten Abschnitten wird die *Bestimmung der Parameter für die Anwendung der PLID-Methode* beim Wachstum von Zinkoxid auf Saphir vorgestellt. Dazu wird anhand eines Pilotversuchs *in-situ* das Verhalten der RHEED-Intensität untersucht und interpretiert. Darauf aufbauend werden zwei Schichten unter vergleichbaren Bedingungen aufgewachsen, einmal mit der Technik der Intervalldeposition und zum anderen mit der Technik der kontinuierlichen Deposition. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Abschnitt *Vergleich zwischen Intervall- und kontinuierlicher Deposition* dargestellt und ausführlich diskutiert.

Für die nachfolgenden Untersuchungen der Anwendung der *PLID*-Methode werden vorbehandelte Saphirsubstrate mit einheitlich terminierter atomar glatter stufenförmiger Oberfläche

eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.2.6). Für die Deposition kommt ein gesintertes, polykristallines Target aus Zinkoxid mit einer Dichte von 95 % in Bezug auf die Einkristalldichte zum Einsatz.

Bestimmung der Parameter für die Anwendung der PLID

Die Depositionsparameter Laserenergiedichte, Sauerstoffhintergrunddruck sowie Substrattemperatur werden so festgelegt, dass sie eine möglichst hohe Beweglichkeit der modularen Materialeinheiten auf der Substratoberfläche ergeben. Unter Berücksichtigung der aus dem konventionellen Wachstum von Zinkoxid gewonnenen Informationen wurde daher eine hohe Laserenergiedichte von $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, ein relativ niedriger Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 2 \text{ Pa}$ und eine hohe Wachstumstemperatur von ca. $T \approx 800^\circ\text{C}$ verwendet.

Die weiteren für die Anwendung der Technik der Intervalldeposition zu bestimmenden Parameter sind: Frequenz, Intervalldauer und Anzahl der Laserpulse. Diese werden anhand des Wachstums einer Testschicht bestimmt. Dabei wird untersucht, ob RHEED-Intensitätsoszillationen zu Beginn des Wachstums zu beobachten sind. Gegebenenfalls wird die Anzahl der Laserpulse pro Oszillation bestimmt. Außerdem wird das Relaxationsverhalten der RHEED-Intensität bei Unterbrechung der Deposition analysiert.

In einem ersten Intervall werden zunächst 30 Laserpulse mit einer Frequenz von 5 Hz ablatiert. Das Wachstum wird mit der Technik des *in-situ*-RHEED untersucht. Abbildung 4.9 zeigt in Teil (a), (b) und (c) RHEED-Aufnahmen des Substrats vor dem Wachstum sowie der Dünnschicht während und nach Abschluss des Wachstums des ersten Intervalls. Auf der RHEED-Aufnahme des Substrates sind die Reflexe der ersten *Laue*-Zone zu erkennen. Während des Wachstums wird die Intensität der Reflexe schwächer. In der Mitte des RHEED-Bildes (vgl. Abb. 4.9 (c)) entsteht ein schwacher, stark verschmierter Leuchtpunkt.

Die Verläufe der Intensität des (0,0)-Reflexes sowie des (0,-1)-Reflexes sind in Abbildung 4.9 (d) und (e) gezeigt. Der Bereich, über den die Intensität gemittelt wird, ist über farbige Ellipsen in Teil (a) der Abbildung markiert. Im Intensitätsverlauf des (0,0)-Reflexes ist eine Art von Oszillation zu erkennen, wohingegen der Intensitätsverlauf des (0,-1)-Reflexes keine Oszillationen zeigt. Daher handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein Artefakt und nicht um eine durch Lagenwachstum hervorgerufene Intensitätsoszillation. Auch in den nachfolgend deponierten Intervallen konnten keine eindeutig dem zweidimensionalen Wachstum zuzuordnenden Oszillationen in der RHEED-Intensität beobachtet werden. Daher war es nicht möglich, aus den RHEED-Untersuchungen die Anzahl der benötigten Laserpulse pro Monolage zu bestimmen.

Um weitere Informationen für die Anwendung der PLID-Methode zu gewinnen, wurde in den nächsten Schritten das Relaxationsverhalten der Oberfläche untersucht. In Abbildung 4.10 (a) ist der Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes während der Ablation von 20 Laserpulsen mit einer Frequenz von 2 Hz gezeigt. Anfang und Ende der Deposition sind in der Abbildung 4.10 (a) markiert. Nach der Ablation eines jeden Laserpulses ist in dem Intensitätsverlauf ein deutlicher Anstieg und damit eine Relaxation der Oberfläche zu erkennen. Durch die hohe Substrattemperatur hat das Material auf der Oberfläche eine hohe Beweglichkeit und in Kombination mit der niedrigen Wachstumsfrequenz bleibt genügend Zeit, dass sich das Material auf der Oberfläche ordnet.

Als abschließender Test für die Anwendung der PLID-Methode wird eine Sequenz von drei Wachstumsintervallen, welche mit hoher Depositionsgeschwindigkeit unterbrochen von Wachstumspausen aufgebracht wurden, untersucht. In Abbildung 4.10 (b) ist der Intensitäts-

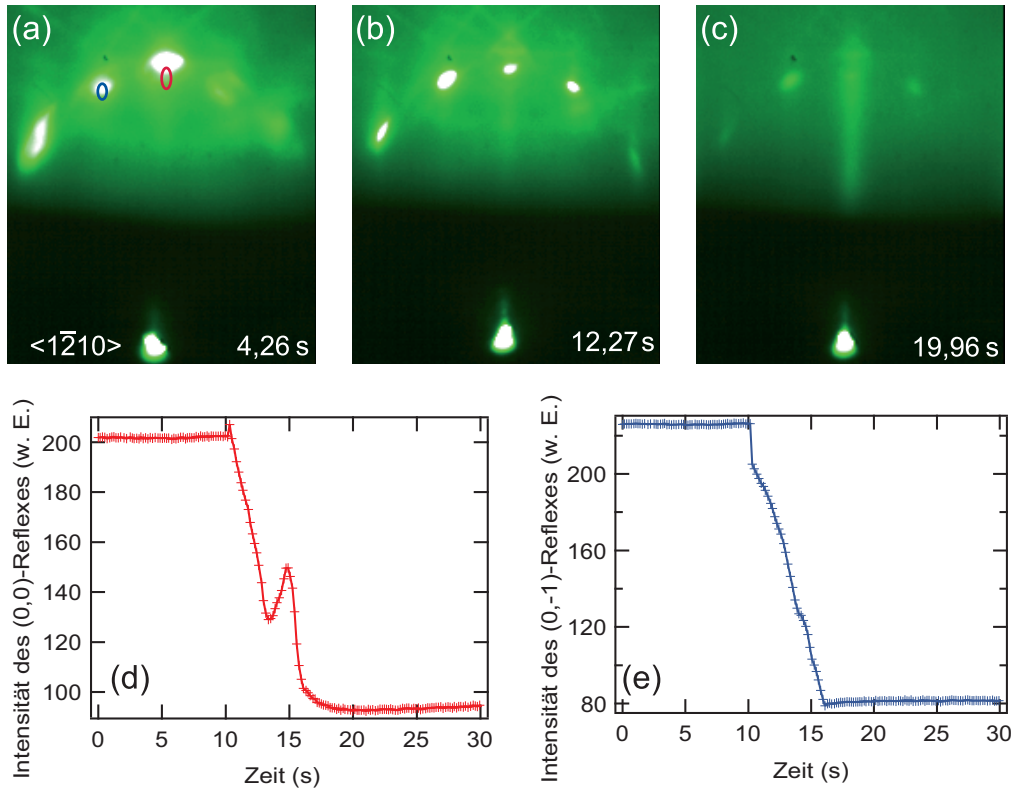


Abbildung 4.9: RHEED-Untersuchungen zur Intervalldeposition von Zinkoxid auf (0001)-Saphir im Zusammenhang mit dem Wachstum des ersten Intervalls (direkt auf dem Substrat). RHEED-Aufnahme des Substrates (a) sowie der Schicht während des Wachstums (b) und nach Abschluss des Wachstums (c). Verlauf der RHEED-Intensität des direkt gespiegelten Strahls (d) und des (0,-1)-Reflexes (e). Die Bereiche, in denen die gemittelte Intensität aufgenommen wurde, ist in der RHEED-Aufnahme des Substrates markiert. RHEED-Oszillationen, die eindeutig dem zweidimensionalen Lagenwachstum zugeordnet werden können, waren nicht zu beobachten.

verlauf des (0,0)-Reflexes gezeigt. In den drei Intervallen werden jeweils 10 Laserpulse mit einer Frequenz von 10 Hz ablatiert. Zwischen den Wachstumsintervallen hat die Oberfläche ca. 60 s Zeit zur Relaxation, d. h. zur Reorganisation. In den Wachstumsintervallen ist ein starker Abfall der RHEED-Intensität zu beobachten, was auf eine rauer werdende Oberfläche hindeutet. In den Wachstumspausen hingegen steigt die RHEED-Intensität wieder an und die Oberfläche der Schicht erholt sich bzw. wird deutlich glatter. Der Anstieg der Intensität nach dem ersten Intervall bleibt unter dem ursprünglichen Wert zurück. Nach dem zweiten und dritten gewachsenen Intervall erreicht die Intensität nahezu wieder den Intensitätswert zu Beginn des Intervalls. Dabei erfolgt der Großteil der Erholung in den ersten 15 s – 20 s nach dem Wachstumsende. Die komplette Erholung dauert ca. 2 min.

Abbildung 4.10 (c), (d) und (e) sind RHEED- und AFM-Aufnahmen, die im Anschluss an das Wachstums aufgenommen wurden, gezeigt. Insgesamt wurden in unregelmäßigen Intervallen ca. 186 Laserimpulse ablatiert. Die Dünnschicht wurde nach Abschluss des Wachstums bei der maximal möglichen Temperatur für vier Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre getempert. Die Aufnahme der RHEED-Beugungsbilder erfolgte im Hochvakuum im Anschluss an die Abkühlung der Probe. Dafür wurde der Probenhalter in der Ebene um 30° bzw. 60°

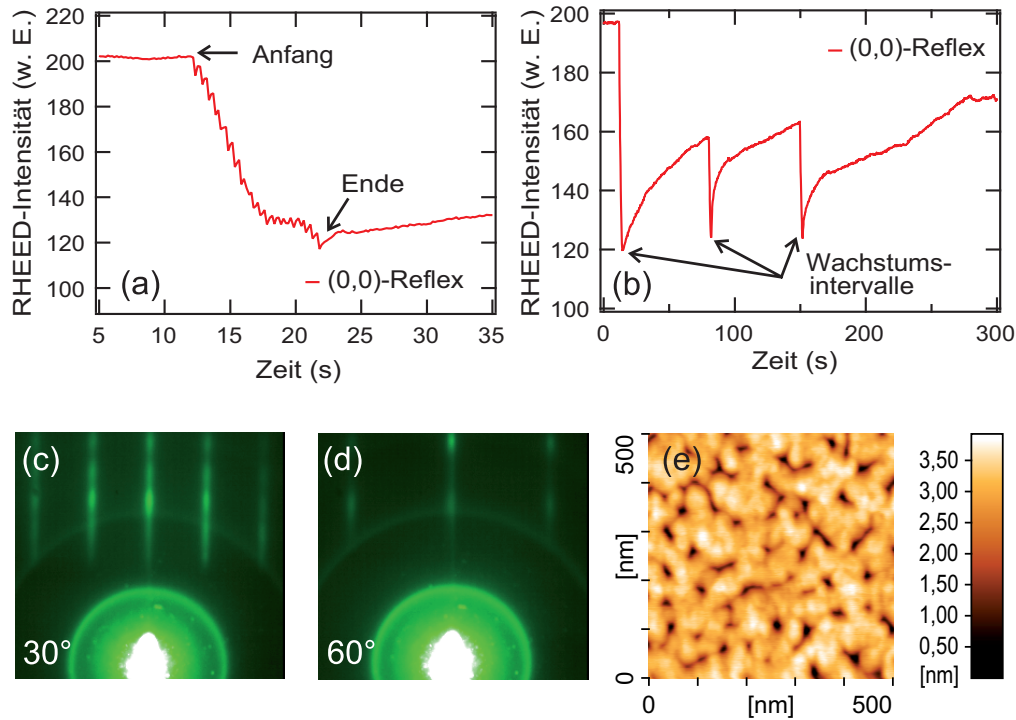


Abbildung 4.10: RHEED- und AFM-Untersuchungen zur Intervalldeposition von Zinkoxid auf Saphir. Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes während der Ablation (a) eines Intervalls von 20 Laserpulsen mit einer Frequenz von 2 Hz und (b) von drei Intervallen, bestehend aus jeweils 10 Laserpulsen mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Wachstumspause von 60 s. RHEED-Aufnahmen nach dem Abschluss des Wachstums (186 Laserpulse) nach einer Drehung des Probenhalters in der Ebene um (c) 30° bzw. (d) 60°. (e) AFM-Aufnahme der gewachsenen Dünnschicht.

gedreht. Auf den Aufnahmen sind länglich vertikal-ausgedehnte, verbundene Reflexe zu erkennen, die auf eine glatte, aber inselige Oberflächenstruktur hindeuten. Außerdem ist zu erkennen, dass die Schicht um 30° in der Ebene zum Saphirsubstrat gedreht aufgewachsen ist. Die AFM-Aufnahmen bestätigen die relativ glatte, aber inselartige Oberflächenstruktur.

Damit ergibt sich folgender Parametersatz für die Intervalldeposition:

- $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$
- $P(\text{O}_2) = 2 \text{ Pa}$
- $T = 800^\circ\text{C}$
- Intervall: 10 Laserpulse bei einer Frequenz von 5 Hz
- Wachstumspause: 120 s

Vergleich zwischen Intervall- und kontinuierlicher Deposition

Um den Effekt der Anwendung der PLID-Methode auf die Dünnschichtqualität genauer zu betrachten, sind nachfolgend die Untersuchungen des Wachstums an zwei Zinkoxidschichten unter vergleichbaren Bedingungen dargestellt. Eine Schicht wurde mit der Technik der Intervalldeposition und die andere Schicht mit der Technik der kontinuierlichen Deposition

gewachsen. Es wurden jeweils 1000 Laserpulse mit einer Frequenz von 5 Hz ablatiert. Bei der kontinuierlich gewachsenen Schicht wurden die Laserpulse aufeinanderfolgend aufgebracht. Für die in Intervallen deponierte Schicht wurden 100 Intervalle mit jeweils 10 Laserpulsen ablatiert, unterbrochen durch Wachstumspausen von jeweils ca. 120 s.

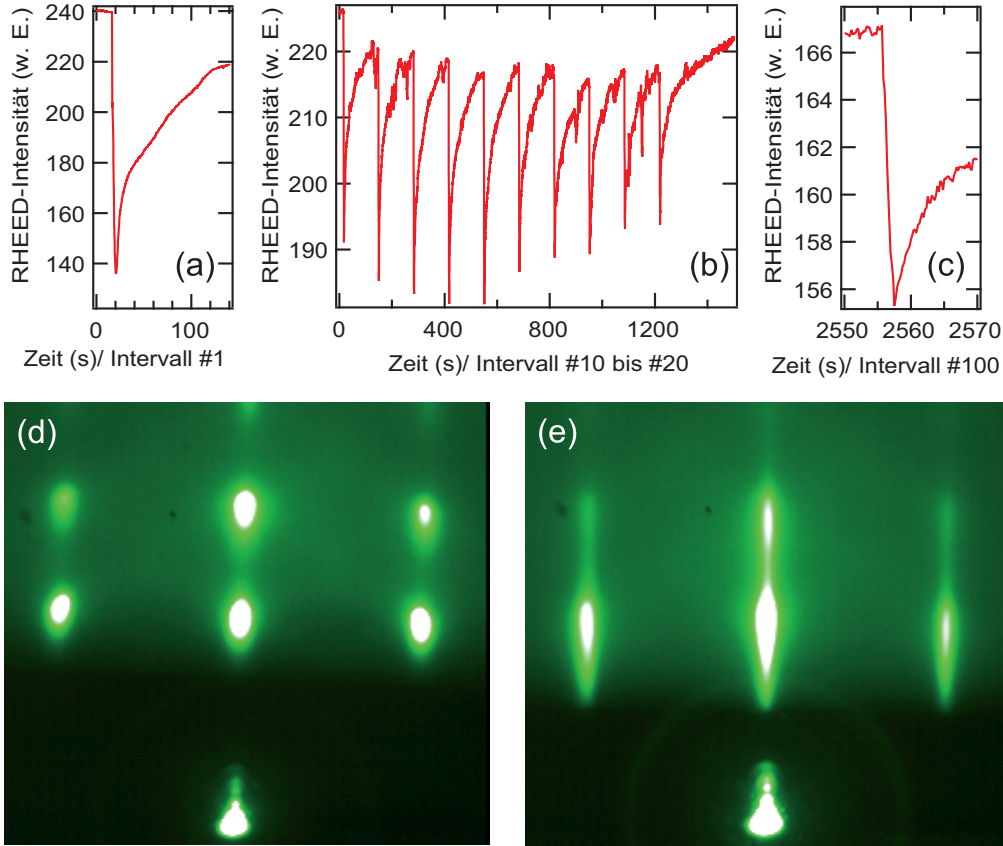


Abbildung 4.11: *In-situ* RHEED-Untersuchungen zum Vergleich der Methoden der kontinuierlichen und der Intervalldeposition von Zinkoxid auf (0001)-Saphir. Die Schichten wurden mit folgenden Parametern deponiert: $E_T = 2,1 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, $P(\text{O}_2) = 2 \text{ Pa}$ und $T \approx 800^\circ\text{C}$. Es wurden jeweils 1000 Laserpulse mit einer Frequenz von 5 Hz ablatiert. Bei der kontinuierlich gewachsenen Schicht wurden die Laserpulse aufeinanderfolgend aufgebracht. Für die in Intervallen deponierte Schicht wurden 100 Intervalle mit jeweils 10 Laserpulsen ablatiert, unterbrochen durch Wachstumspausen von jeweils ca. 120 s. RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes während des Wachstums des (a) ersten Intervalls, (b) der Intervalle 10 bis 20 und (c) des 100 Intervalls der mit der PLID-Technik gewachsenen Dünnschicht. RHEED-Aufnahme nach Abschluss des Wachstums der (d) mit kontinuierlicher Deposition und (e) der mit Intervalldeposition gewachsenen Zinkoxidschicht.

In Abbildung 4.11 (a) - (c) ist der Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes der mit der PLID-Methode gewachsenen Schicht ausschnittsweise gezeigt. Es ist während der Depositionsphase ein starker Abfall der Intensität zu erkennen. In der anschließenden Wachstumspause steigt die Intensität wieder an. Da der Anstieg nicht komplett bis auf den ursprünglichen Wert erfolgt, sinkt bis zum 100. Intervall die Intensität merklich ab. Eine Erholung der Oberfläche findet aber auch bei der Deposition des abschließenden Intervalls statt.

Insgesamt findet kein zweidimensionales Wachstum statt. Die Erholung der Intensität ist ein Hinweis darauf, dass die Oberflächenqualität der in Intervallen deponierten Schicht im Vergleich zu der kontinuierlich deponierten Schicht besser ist. Betrachtet man die RHEED-

Aufnahmen nach Abschluss des Wachstums beider Schichten, erkennt man in der Aufnahme der mit kontinuierlicher Deposition gewachsenen Schicht (vgl. Abb. 4.11 (d)) eindeutig ein Durchstrahlmuster, was auf dreidimensionales Inselwachstum hindeutet. In der Aufnahme der mit der PLID-Technik gewachsenen Schicht (vgl. Abb. 4.11 (e)) sind die RHEED-Reflexe in länglicher Richtung ausgedehnt, was auf eine glattere Oberfläche hindeutet.

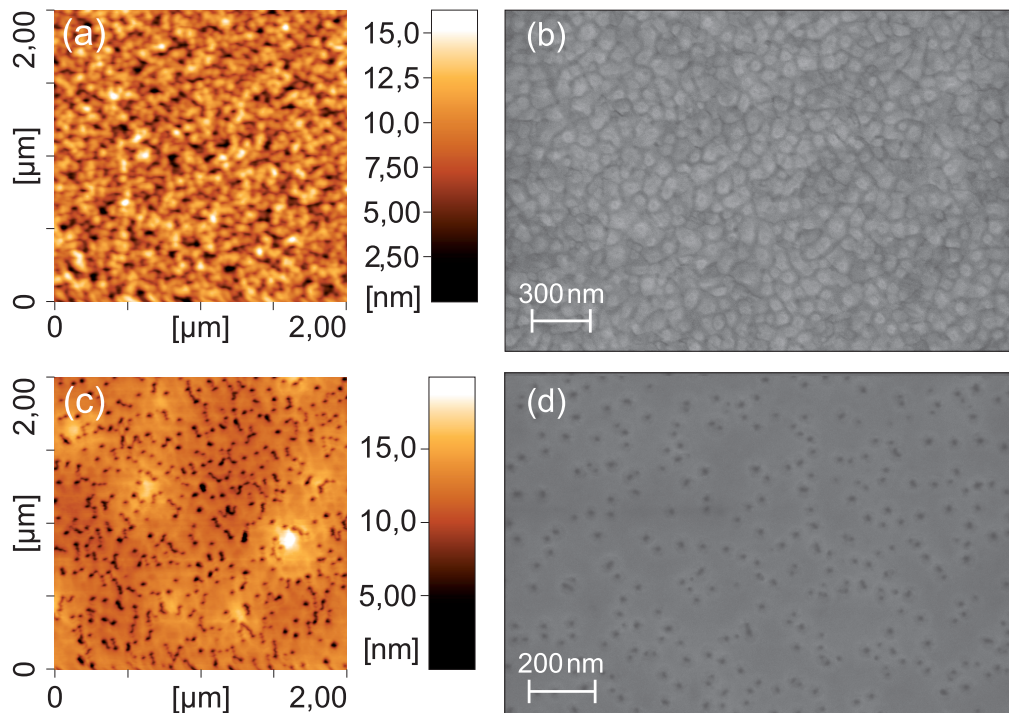


Abbildung 4.12: Vergleich der Oberflächenqualität mittels AFM- und REM-Messungen der mit der Technik der kontinuierlichen und der Intervalldeposition gewachsenen Zinkoxiddünnschichten auf (0001)-Saphirsubstraten. (a) AFM- und (b) REM-Aufnahme der mit der Methode der kontinuierlichen Deposition gewachsenen Schicht, (c) AFM- und (d) REM-Aufnahme der mit der PLID-Methode gewachsenen Schicht.

Ein Vergleich der AFM- und REM-Aufnahmen aus Abbildung 4.12 ergibt deutliche Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit. Die Oberfläche der mit Technik der kontinuierlichen Deposition gewachsenen Dünnschicht weist eine körnige Struktur auf. Dies ist in Übereinstimmung mit dem bei der RHEED-Charakterisierung beobachteten dreidimensionalen Inselwachstum der Dünnschicht. Die AFM- und REM-Aufnahmen der mit der Methode der PLID gewachsenen Schicht zeigen wie erwartet, bedingt durch die Wachstumsmethode, eine deutlich glattere und inselfreie Oberfläche.

Fazit

Da im Pilotversuch für die Anwendung der PLID-Technik keine Oszillationen der RHEED-Intensität zu beobachten waren, konnte die genaue Anzahl an Laserpulsen, die erforderlich sind, um exakt eine Monolage aufzuwachsen, nicht bestimmt werden. Daher wurde bei der Anwendung der PLID-Technik sehr wahrscheinlich nicht genau eine Monolage in jedem Intervall deponiert. Trotzdem ist die strukturelle Qualität der mit der PLID-Methode gewachsenen Schicht wesentlich höher als die der mit der kontinuierlichen Deposition gewachsenen. Die Un-

tersuchungen deuten darauf hin, dass die schnelle Deposition in Kombination mit den Wachstumspausen die Diffusion von Materialeinheiten zwischen den Ebenen minimiert und so eine Relaxation der Oberfläche ermöglicht hat. Das Material hat sich in den Depositionspausen innerhalb der Monolage zu größeren Einheiten angeordnet.

Die Oberfläche der mit Intervalldeposition gewachsenen Schicht ist glatt, aber von Löchern durchsetzt. Insbesondere in Hinblick auf eine spätere *p*-Dotierung von Schichten sowie für die Anwendung in Mehrlagenbauelementen ist dies hinderlich. Ein möglicher Grund dafür ist die hohe Gitterfehlانpassung zwischen Zinkoxid und Saphir.

Intervalldeposition auf GaN/Saphir

Galliumnitrid kristallisiert stabil in der hexagonalen Wurtzitstruktur (vgl. Abschnitt 3.2.7) und weist mit 1,9 % in der Ebene senkrecht zur *c*-Achse eine deutlich geringere Gitterfehlانpassung zu Zinkoxid auf als Saphir. Neben den besseren Voraussetzungen für das zweidimensionale Wachstum von Zinkoxid wird die Herstellung von Hybrid-Bauelementen mit *pn*-Übergängen aus *p*-dotiertem Galliumnitrid und *n*-dotiertem Zinkoxid möglich.

Die Kombination von ZnO und GaN geht auf die Verwendung von Zinkoxid als Substratmaterial für Galliumnitrid zurück [279]. Später wurde ZnO mit verschiedenen Wachstumstechniken auf GaN-gepufferte Al₂O₃-Substrate aufgewachsen. Insbesondere wurden dafür die Methoden der Molekularstrahlepitaxie [280], der metallorganischen Gasphasenepitaxie [281] und der gepulsten Laserdeposition [282, 283] verwendet. Hybridanwendungen, wie z. B. ultraviolette Leuchtdioden [284], wurden vorgestellt. Außerdem wurden die Eigenschaften von ZnO-Nanonetzwerken zur Verwendung als Wasserstoffdetektoren untersucht [285]. In [286] wurde über eine grüne Leuchtdiode aus *multi-quantum wells* berichtet.

Nachfolgend werden Untersuchungen des Wachstums von Zinkoxid auf dem nahezu gitterangepassten Galliumnitrid vorgestellt. Zunächst wird mit den Methoden des *in-situ*-RHEED untersucht, ob aufgrund der geringeren Gitterfehlانpassung zwischen Schicht und Substrat die Beobachtung von RHEED-Intensitätsoszillationen, als Hinweis auf zweidimensionales Lagenwachstum, möglich ist. Außerdem wird das Relaxationsverhalten der Schichtoberfläche untersucht. Die für die Anwendung der Intervalldeposition notwendigen Parameter werden bestimmt. Anschließend werden zwei Schichten, die unter vergleichbaren Bedingungen aufgewachsen wurden, bezüglich ihrer strukturellen Qualität miteinander verglichen. Dabei wurde eine Schicht mit der Technik der kontinuierlichen Deposition und die andere Schicht mit der PLID-Technik hergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden nachfolgend dargestellt und diskutiert. Auszüge aus der Untersuchung sind in [278] veröffentlicht.

Voruntersuchungen für die Anwendung der PLID

Da Einkristallsubstrate aus GaN nicht zur Verfügung stehen, werden in dieser Arbeit (0001)-Al₂O₃-Substrate, die mit GaN beschichtet wurden, eingesetzt.⁵ Es wird ein gesintertes, polykristallines Target aus Zinkoxid zur Deposition verwendet. Die Depositionsbedingungen (E_T , $P(O_2)$, T) entsprechen den Bedingungen der Intervalldeposition auf (0001)-Saphir.

Um Informationen für die Anwendung der PLID, d. h. Laserpulsanzahl des Intervalls und Dauer der Wachstumspause zu bekommen, wird zunächst der Verlauf der RHEED-Intensität während des Wachstums untersucht. In Abbildung 4.13 (a) ist der Intensitätsverlauf des

⁵Die Substrate wurden von der Arbeitsgruppe um Professor *Andreas Hangleiter* vom *Institut für Angewandte Physik* beschichtet und uns zur Verfügung gestellt.

(0,0)-Reflexes während der Ablation der ersten 30 Laserpulse Zinkoxid dargestellt. Die Laserfrequenz betrug 5 Hz. Im Gegensatz zur Intervalldeposition auf Saphir sind im Verlauf der Intensität während des Wachstums von Zinkoxid direkt auf Galliumnitrid klare RHEED-Intensitätsoszillationen zu erkennen, die zweidimensionales Lagenwachstum bedeuten (vgl. auch [287]).

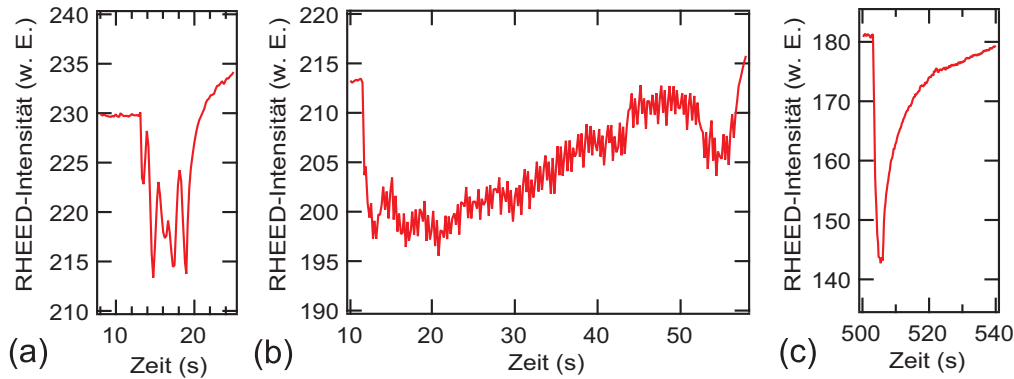


Abbildung 4.13: Untersuchung der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes beim Wachstum von ZnO auf GaN/Saphir-Substraten. (a) Intensitätsverlauf während der Ablation der ersten 30 Laserpulse zum Wachstum von ZnO direkt auf GaN; RHEED-Intensitätsoszillationen sind klar erkennbar. (b) Intensitätsverlauf während der Deposition eines mittleren Zinkoxidintervalls, bestehend aus 90 Laserpulsen mit einer Frequenz von 2 Hz. Zwischen den Laserpulsen ist deutlich die Relaxation der Oberfläche zu erkennen. (c) Intensitätsverlauf des während der Deposition des abschließenden Zinkoxidintervalls mit 30 Laserimpulsen und einer Frequenz von 10 Hz. Auch nach der Ablation von 840 Impulsen erfolgt eine Erholung der Oberfläche während der Wachstumspause.

Abbildung 4.13 (b) zeigt den Intensitätsverlauf des (0,0)-Reflexes während der Deposition eines Zinkoxidintervalls, bestehend aus 90 Laserpulsen. Um das Relaxationsverhalten der Oberfläche nach jedem Laserpuls beurteilen zu können, wurde eine niedrige Laserpulsfrequenz von 2 Hz zur Ablation verwendet. Das Intervall wurde nicht direkt auf GaN gewachsen, da vorher einige Intervalle Zinkoxid deponiert wurden. In der Abbildung ist im Anschluss an das Absinken der Intensität, verursacht durch das Aufbringen von neuem Material auf die Oberfläche, ein Ansteigen der RHEED-Intensität und damit eine Erholung der Oberfläche zu beobachten.

Eine Relaxation der Oberfläche beobachtet man ebenfalls im Anschluss an die Deposition von Intervallen mit hoher Frequenz. Exemplarisch ist in Abbildung 4.13 (c) der Intensitätsverlauf des direkt gespiegelten Strahls, während des Wachstums des abschließenden Intervalls mit 30 Laserpulsen und einer Frequenz von 10 Hz, gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass bei der in Intervallen deponierten Zinkoxidschicht, auch nach der Ablation von 840 Laserpulsen, eine Erholung der Oberfläche stattfindet. Der Großteil der Erholung findet dabei in den ersten 20 s der Wachstumspause statt.

Oszillationen im Verlauf der RHEED-Intensität waren nicht nur im ersten Intervall, beim Wachstum direkt auf Galliumnitrid, sondern auch während des Wachstums von nachfolgenden Intervallen zu beobachten. In Abbildung 4.14 (vgl. [278]) sind beispielhaft RHEED-Intensitätsoszillationen während eines Wachstumsintervalls gezeigt. In Teil (a) der Abbildung ist die RHEED-Aufnahme vor Beginn eines Wachstumsintervalls abgebildet. Man erkennt vertikal ausgedehnte Reflexe, die eine glatte Schichtoberfläche repräsentieren. In der Aufnahme sind

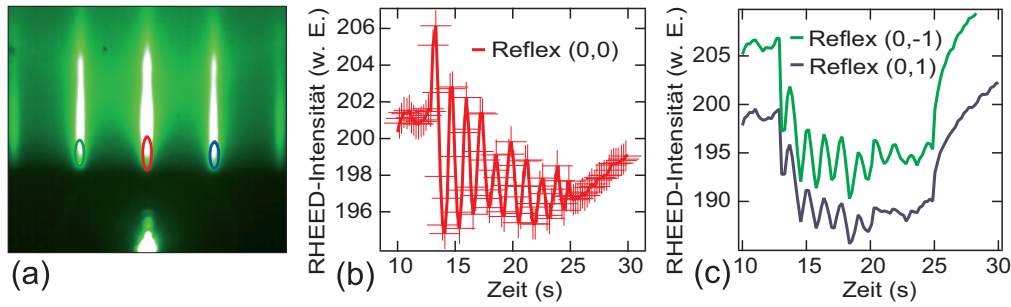


Abbildung 4.14: (a) RHEED-Aufnahme zu Beginn eines Wachstumsintervalls von Zinkoxid. Die Positionen, an denen die RHEED-Intensität aufgenommen wurde, sind über farbige Ellipsen markiert. (b) Intensitätsverlauf des (0,0)-Reflexes; RHEED-Intensitätsoszillationen sind klar zu erkennen.⁶ (c) RHEED-Intensitätsoszillationen der (0,1̄)- und (0,1)-Reflexe; es ist eine deutliche Phasenverschiebung zum (0,0)-Reflex zu erkennen.

über farbige Ellipsen die Positionen markiert, an denen der Verlauf der RHEED-Intensität, während der Ablation von 60 Laserpulsen mit einer Frequenz von 5 Hz, aufgezeichnet wurde. Im Intensitätsverlauf des (0,0)-Reflexes sind klare Oszillationen zu erkennen, die zweidimensionales Lagenwachstum anzeigen (vgl. Abb. 4.14 (b)). Der Verlauf der RHEED-Intensität der (0,1̄)- und (0,1)-Reflexe zeigt ebenfalls Oszillationen (vgl. Abb. 4.14 (c)), die eine Phasenverschiebung zu denen des (0,0)-Reflexes aufweisen.

Unter Verwendung der RHEED-Intensitätsoszillationen (vgl. Abbildung 4.14) lässt sich die Anzahl der Laserpulse pro Oszillation zu $6,5 \pm 0,5$ bestimmen. Eine Oszillationsperiode beim zweidimensionalen Lagenwachstum von Zinkoxid entspricht der Deposition einer ladungsneutralen Lage mit einer Dicke von $0,26 \text{ nm} = \frac{c}{2}$ (vgl. [21, 24]). Dies entspricht einer Depositionsrate von $0,4 \pm 0,03 \text{ nm}$ pro 10 ablatierten Laserpulsen und damit einer Schichtdicke von $34 \pm 3 \text{ nm}$. Diese stimmt mit dem über XRD-Messungen bestimmten Wert von $31 \pm 2 \text{ nm}$ ⁷ überein.

In Abbildung 4.15 sind *ex-situ* aufgenommene RHEED-, AFM-, REM- und XRD-Messungen gezeigt. Obwohl die Schicht in unterschiedlich langen Intervallen und mit verschiedenen Laserfrequenzen gewachsen wurde, weist diese, bedingt durch Reorganisation der Oberfläche in den Wachstumspausen, eine hohe strukturelle Qualität auf. Die in Teil (a), (b) und (c) der Abbildung 4.15 dargestellten RHEED-Aufnahmen wurden nach Abschluss des Wachstums sowie nach Rotation des Probenhalters um die *c*-Achse der Schicht um 0° , 30° und 60° aufgenommen und zeigen mit dem streifenförmigen Muster eine gute Oberflächenqualität. Außerdem ist zu erkennen, dass das RHEED-Beugungsmuster sich entsprechend der hexagonalen Kristallsymmetrie alle 60° wiederholt. Darüber hinaus ist anzumerken, dass im Unterschied zum Wachstum auf Saphir, bedingt durch die geringere Gitterfehlpassung, Zinkoxid nicht um 30° innerhalb der Ebene gedreht, sondern ohne Drehung auf das Substrat aufwächst.

Die AFM-Messungen (vgl. Abb. 4.15 (c)) zeigen eine glatte Oberfläche bestehend aus verbundenen Körnern mit einer RMS-Rauigkeit von deutlich unter einem Nanometer. Bei den REM-Aufnahmen war es aufgrund der glatten Oberfläche nicht möglich, die Oberflächenstruktur abzubilden (vgl. Abb. 4.15 (d)). Die Röntgenuntersuchungen zeigen einkristallines Wachs-

⁶Die markierten Datenpunkte zeigen eine ausreichend hohe Aufnahmerate zur Auflösung der Oszillationen.

⁷Die XRD-Messungen an den Schichten wurden von H. Bremers vom Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

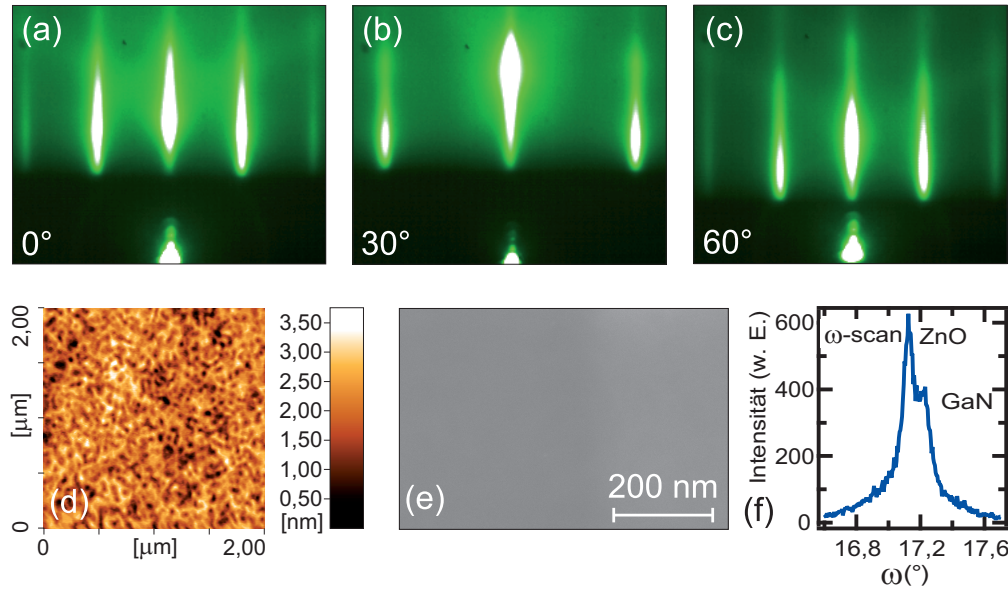


Abbildung 4.15: RHEED-, AFM-, REM- und XRD-Messungen einer in Intervallen auf GaN/Saphir deponierten Zinkoxiddünnschicht. RHEED-Aufnahmen nach Abschluss des Wachstums sowie nach Rotation in der Probenebene um (a) 0°, (b) 30° und (c) 60°. ⁸ (d) AFM- und (e) REM-Aufnahme der Probenoberfläche, (f) XRD- ω -Messung der Probe.

tum der Schicht. Durch den geringen Unterschied der Gitterkonstanten von Dünnschicht und Substrat ist die Aufnahme einer *Rocking Curve* schwierig. Ein XRD- ω -Scan der Probe ist in Abbildung 4.15 (e) dargestellt. Insgesamt zeigt die in Intervallen gewachsene Zinkoxidschicht auf den GaN/Saphir-Substraten eine sehr gute strukturelle Qualität.

Vergleich zwischen Intervall- und kontinuierlicher Deposition

Zur weiteren Untersuchung des Wachstums von ZnO auf GaN/Saphir sowie zur Demonstration des Effektes der Anwendung der PLID-Methode sind nachfolgend Untersuchungen des Wachstums an zwei Zinkoxidschichten gezeigt, die unter vergleichbaren Bedingungen gewachsen wurden. Eine Schicht wurde mit der Methode der kontinuierlichen Deposition in einem Intervall aufgewachsen. Dafür wurden 1200 Laserpulse mit einer Frequenz von 5 Hz ablatiert. Die andere Schicht wurde mit der PLID-Technik, mit den durch die Pilotversuche bestimmten Parametern, gewachsen. Dafür wurden mit einer Frequenz von 10 Hz in 40 Intervallen, bestehend aus jeweils 30 Laserpulsen, ebenfalls 1200 Laserpulse ablatiert. Nach jedem Intervall wurde zur Relaxation der Oberfläche eine Wachstumspause von 120 s eingehalten.

In Abbildung 4.16 (a), (b) und (c) ist die Entwicklung der Oberfläche während des Wachstums der kontinuierlich deponierten Schicht dargestellt. Dazu sind RHEED-Aufnahmen vom GaN/Saphirsubstrat (vgl. Abb. 4.16 (a)) sowie von der Zinkoxidschicht nach ca. 25 s Wachstum (vgl. Abb. 4.16 (b)) und nach Abschluss der Deposition (vgl. Abb. 4.16 (c)) gezeigt. In Teil (d), (e) und (f) von Abbildung 4.16 sind RHEED-Aufnahmen vom Substrat und nach Abschluss des Wachstums der in Intervallen deponierten Schicht sowie ein Ausschnitt des Verlaufs der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes gezeigt.

⁸Bei den Aufnahmen ist der Einfallswinkel des Elektronenstrahls unterschiedlich.

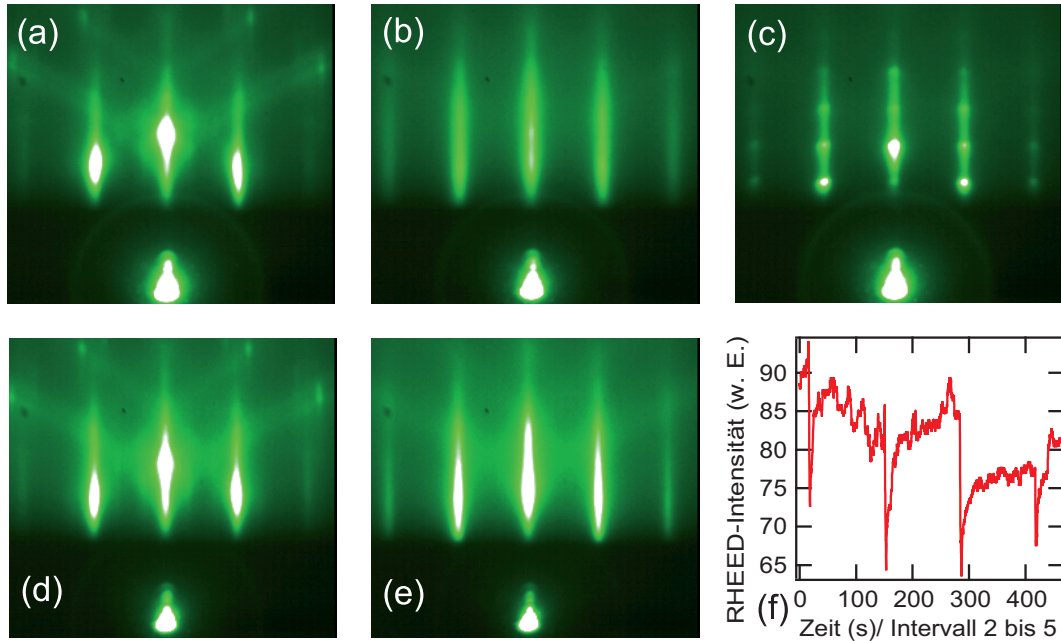


Abbildung 4.16: *In-situ* RHEED-Untersuchungen zum Wachstum von Zinkoxid auf GaN/Saphir-Substraten zum Vergleich der Depositionstechniken der kontinuierlichen Deposition und der Intervalldeposition (PLID). RHEED-Aufnahme, aufgenommen während des Wachstums der kontinuierlich deponierten Schicht: (a) vom GaN/Saphir-Substrat, (b) von der Schicht nach 25 s und (c) nach Abschluss des Wachstums. RHEED-Aufnahmen (d) vom GaN/Saphir-Substrat und (e) von der Schicht nach Abschluss des Wachstums sowie (f) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes der Intervalle #2 bis #5 während des Wachstums der intervalldeponierten Schicht.⁹

Die RHEED-Aufnahmen der Substrate zeigen im Beugungsmuster deutlich die Reflexe des *Laue*-Kreises. Die RHEED-Aufnahme der mit der Technik der kontinuierlichen Deposition gewachsenen Schicht, aufgenommen nach ca. 25 s Wachstum, zeigt ein Beugungsmuster aus langgezogenen Streifen und damit eine sehr gute Oberflächenqualität der Dünnschicht zu Beginn des Wachstums. Auch sind zum Anfang des Wachstums Oszillationen in der RHEED-Intensität zu beobachten, die im Verlauf des Wachstums mit der Technik der kontinuierlichen Deposition abklingen. Die RHEED-Aufnahme, aufgenommen nach Abschluss des Wachstums, zeigt ein Durchstrahlmuster, das darauf hindeutet, dass dreidimensionale Strukturen auf der Oberfläche vorhanden sind. Insgesamt ergibt die Auswertung der *in-situ* RHEED-Charakterisierung der kontinuierlich deponierten Schicht, dass die strukturelle Qualität zu Beginn der Deposition aufgrund des zweidimensionalen Lagenwachstums sehr gut ist. Im Verlauf des Wachstums findet ein Wechsel der Wachstumsart zum dreidimensionalen Inselwachstum statt und die Oberflächenqualität nimmt deutlich ab.

Betrachtet man die RHEED-Aufnahmen der mit der PLID-Methode gewachsenen Schicht, erkennt man, dass das streifenförmige Beugungsbild, und damit die sehr gute Schichtqualität, bis zum Abschluss der Deposition erhalten bleibt. Mit der PLID-Technik lässt sich durch die schnelle Deposition und das anschließende Relaxieren der Oberfläche (vgl. Abb. 4.11) die hohe Qualität der Dünnschicht in den ersten Monolagen auf die gesamte Schichtdicke erweitern.

⁹Anmerkung: Die Intensitätsschwankungen außerhalb der Wachstumsintervalle sind durch Aufladungseffekte beim Eintritt des Elektronenstrahls in die Vakuumkammer bedingt.

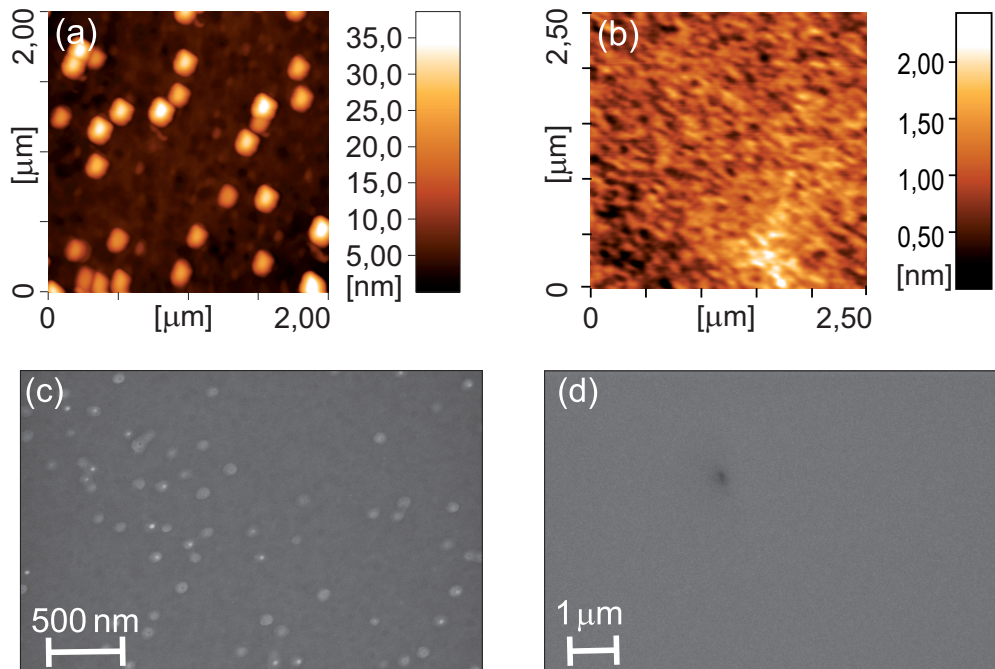


Abbildung 4.17: AFM- und REM- Untersuchungen zum Wachstum von Zinkoxid auf GaN/Saphir-Substraten zum Vergleich der Depositionstechniken der kontinuierlichen Deposition und der Intervalldeposition (PLID). AFM-Aufnahme der Oberfläche der (a) mit kontinuierlicher Deposition und (b) mit der PLID-Technik gewachsenen Dünnschicht. REM-Aufnahme der Oberfläche der (c) mit kontinuierlicher Deposition und (d) mit der PLID-Technik gewachsenen Dünnschicht. Die Oberflächenqualität der in Intervallen deponierten Schicht ist wesentlich besser.

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.17 Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Oberflächen der beiden Schichten gezeigt. Man sieht deutlich, dass die Oberfläche der mit der PLID-Technik gewachsenen Schicht glatter ist als die Oberfläche der mit der Technik der kontinuierlichen Deposition gewachsenen Dünnschicht. Des Weiteren sind die unterschiedlichen Wachstumsmodi deutlich zu erkennen. In den Aufnahmen der mit der Technik der kontinuierlichen Deposition gewachsenen Schicht zeigt sich deutlich die inselartige Struktur der Oberfläche (vgl. Abb. 4.12 (a) und (c)). Inselwachstum ist in den Aufnahmen der Oberfläche der mit der PLID-Technik gewachsenen Schicht nicht zu erkennen (vgl. Abb. 4.12 (b) und (b)).

Durch die Anwendung der PLID-Technik wird die Anlagerung von Material innerhalb der Monolage begünstigt. Dadurch wird zweidimensionales Wachstum erzwungen. Die sehr gute Schichtqualität in den ersten Monolagen wird auf die komplette Schichtdicke übertragen.

Beim Wachstum von Zinkoxid auf GaN/Saphir-Substraten ist, wie in dieser Arbeit gezeigt, durch die Anwendung der Technik der Intervalldeposition ein Erzwingen von zweidimensionalem Wachstum und damit eine deutliche Verbesserung der strukturellen Dünnschichtqualität möglich.

4.1.3 Zusammenfassung

Als Grundlage für die Anwendung von weiterführenden Konzepten in Hinblick auf die *p*-Dotierung und den Einsatz von Zinkoxidschichten in Mehrlagenbauelementen wurde zunächst das konventionelle Wachstum von Zinkoxid untersucht. Dafür wurde das Zinkoxid mit kontinu-

ierlicher gepulster Laserdeposition auf (0001)-Saphirsubstrate, deren Gitterfehlانpassung zu Zinkoxid $\approx 32\%$ beträgt, aufgebracht. Bei optimiertem Parametersatz wuchsen die Schichten im Modus des dreidimensionalen Inselwachstums kristallin in guter Qualität auf. Die Eigenschaften der Schichten lagen im Bereich der für konventionelles Wachstum erwarteten Werte (vgl. z. B. [35]).

Darüber hinaus war zu beobachten, dass mit höherer Wachstumstemperatur und niedrigerem Sauerstoffhintergrunddruck die Inselgröße auf der Schichtoberfläche ansteigt. Bei höheren Wachstumstemperaturen wuchs das hexagonale Zinkoxidgitter ausgerichtet am Sauerstoffuntergitter des Substrates, d. h. um 30° in der Ebene gedreht, in der epitaktischen Beziehung $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{Saphir}}$ auf. Mögliche Ursache hierfür sind die bei diesen Parametern höhere Beweglichkeit der Materialeinheiten auf der Oberfläche sowie die sauerstoffterminierte Oberfläche der (0001)-Saphirsubstrate.

Zur Verbesserung der Qualität der Zinkoxidschichten wurde als innovatives Konzept zum einen versucht, die Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Dünnschicht zu verringern, zum anderen wurde versucht, über die Methode der Intervalldeposition (PLID) einen zweidimensionalen Wachstumsmodus zu erreichen.

Das Wachstum von ScAlMgO_4 als Gitteranpassungsschicht wurde untersucht. Es ist gelungen, im Rahmen dieser Arbeit ein für die gepulste Laserdeposition geeignetes Target herzustellen und erstmalig ScAlMgO_4 auf (0001)-Saphir aufzuwachsen. Die Schichten waren nicht kristallin, sondern amorph. Bedingt durch die Gegebenheiten unserer Anlage war es nicht möglich, das Material in ausreichender Qualität als Anpassungsschicht in Hinblick auf zweidimensionales Wachstum von Zinkoxid zu deponieren.

Das Wachstum von Zinkoxid auf (0001)-Saphir mit der PLID-Methode wurde untersucht. Es konnten allerdings keine RHEED-Intensitätsoszillationen beobachtet werden, die dem zweidimensionalen Lagenwachstum zugeordnet werden können. Die mit der PLID-Methode gewachsenen Zinkoxidschichten wiesen trotzdem eine wesentlich höhere strukturelle Qualität auf als die mit der Technik der kontinuierlichen Deposition gewachsenen Schichten. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass durch die Intervalldeposition die Anlagerung von Materialeinheiten innerhalb einer Lage verbessert wurde. Das Fehlen von RHEED-Intensitätsoszillationen kann auf die hohe Gitterfehlانpassung zum Substrat zurückgeführt werden.

Abschließend wurde das Wachstum von Zinkoxid mit der PLID-Methode auf den nahezu gitterangepassten Galliumnitrid/Saphir-Substraten untersucht. Während des Wachstums wurden RHEED-Intensitätsoszillationen, die dem Wachstum einer ladungsneutralen Lage von 0,26 nm Zinkoxid zugeordnet werden konnten, beobachtet. Insgesamt wurde ein zweidimensionales Wachstum von Zinkoxid und so eine deutliche Verbesserung der strukturellen Qualität der erzeugten Schichten erreicht. Diese Untersuchungen bilden die Grundlage für die Verbesserung der Herstellung von qualitativ hochwertigen Hybrid-Bauelementen aus Galliumnitrid und Zinkoxid und zeigen eine Möglichkeit für den Einsatz von Zinkoxid in Mehrlagenbauelementen auf.

4.2 Manganate

Die Verbindung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) weist in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung interessante physikalische Eigenschaften auf, die sich durch von außen einwirkende Einflüsse verändern lassen (vgl. z. B. [28]). Im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ z. B. existiert für tiefe Temperaturen eine stabile ferromagnetische metallische Phase. Außerdem zeigt das Material einen intrinsischen Magnetowiderstandseffekt, den CMR- (*colossal magneto resistance*)-Effekt. Daher ist die Untersuchung des Wachstums von dotierten Manganaten zum einen in Bezug auf ein besseres Verständnis der physikalischen Phänomene an den Phasengrenzen und zum anderen in Hinblick auf den praktischen Einsatz des Materials, z. B. in Magnetfeldsensoren, interessant. Das Wachstum qualitativ hochwertiger Schichten sowie detaillierte Untersuchungen der Materialeigenschaften sind Voraussetzung für die praktische Anwendung von LCMO als Funktionsschicht in Mehrlagenbauelementen.

In den nachfolgenden Abschnitten werden das Wachstum von Schichten aus dotierten Manganaten sowie die Untersuchungen von deren Eigenschaften vorgestellt. Zunächst wird auf die Art des Wachstums der Manganatdünnschichten eingegangen. Anschließend werden Untersuchungen der strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten mit unterschiedlichen Kalziumdotierungen im Bereich von $0,2 \leq x \leq 0,5$ präsentiert. Im abschließenden Abschnitt dieses Kapitels werden Messungen zur Struktur der magnetischen Domänen von Manganatschichten, die unter Ausnutzung des *magneto-optischen Kerr-Effektes* (MOKE) durchgeführt wurden, erläutert.

4.2.1 Untersuchung des Wachstums

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten mit Kalziumanteilen von $0,2 \leq x \leq 0,5$ unter verschiedenen Wachstumsbedingungen auf unterschiedlichen Substraten deponiert und charakterisiert. Dabei wurde insbesondere die Technik des *in-situ*-RHEED zur Untersuchung des Wachstums eingesetzt.

Die Variation der Parameter bei der Laserdeposition der Schichten erfolgte in folgenden Bereichen: Für die Laserenergiedichte auf der Targetoberfläche wurden Werte von $E_T = 1550 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ bis $E_T = 1800 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ verwendet. Der Sauerstoffhintergrunddruck wurde in einem Bereich von $4 \text{ Pa} \leq P(\text{O}_2) \leq 10 \text{ Pa}$ variiert. Als Substrattemperaturen wurden Werte zwischen $T = 720^\circ\text{C}$ und $T = 820^\circ\text{C}$ eingesetzt. Zur Ablation wurden Pulsraten des *Excimer*-Lasers zwischen $f = 2 \text{ Hz}$ und $f = 10 \text{ Hz}$ eingesetzt.

In den nachfolgenden Abschnitten werden zunächst *in-situ* RHEED-Untersuchungen des Wachstums von Manganatschichten vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt beim zweidimensionalen Wachstum und bei den kinetischen Vorgängen an der Oberfläche. Dafür wird das Verhalten der RHEED-Intensität in Bezug auf Oszillationen und Relaxation untersucht. Außerdem wird die Anwendung der Technik der Intervalldeposition eruiert. Anschließend wird auf das Wachstum von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten unter optimalen Bedingungen eingegangen.

4.2.1.1 RHEED-Intensitätsoszillationen

Bei geeigneten Wachstumsparametern ist es möglich, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ zweidimensional aufzuwachsen. Abbildung 4.18 zeigt in Teil (a) eine RHEED-Aufnahme der Oberfläche von $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ vor Beginn des Wachstumsintervalls und in Teil (b) RHEED-Intensitätsos-

zillationen, die während des Wachstumsintervalls aufgenommen wurden. Das Intervall wurde bei einer Substrattemperatur von $T = 720^\circ\text{C}$, einer Laserenergiedichte von $E_T = 1800 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ und einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 4 \text{ Pa}$ deponiert. Die Wiederholrate des *Excimer*-Lasers betrug dabei $f = 2 \text{ Hz}$. Das RHEED-Beugungsbild zeigt eine glatte Oberfläche. Die Reflexe auf dem *Laue*-Kreis sind zu Streifen verlängert. Die Ursache dieser *Streaks* liegt in vereinzelt flachen Domänen oder Terrassen an der Oberfläche.

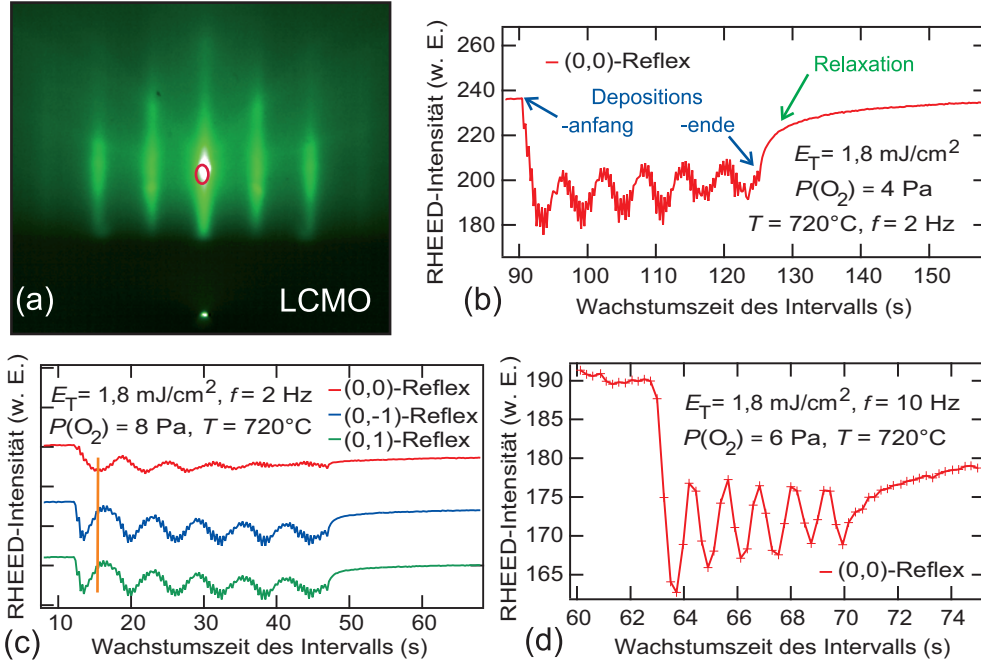


Abbildung 4.18: RHEED-Intensitätssoszillationen während des Wachstums von $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$. (a) RHEED-Aufnahme zu Beginn des Wachstums eines Intervalls. Die Position, an der die RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes (Abb. (b)) aufgenommen wurde, ist über eine rot gefärbte Ellipse markiert. (b) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes; RHEED-Intensitätssoszillationen sind klar zu erkennen. (c) RHEED-Intensitätssoszillationen der (0,0)-, (0,-1)- und (0,1)-Reflexe, aufgenommen während des Wachstums eines LCMO-Intervalls; die Oszillationen des (0,1)- und (0,-1)-Reflexes sind gegenüber dem (0,0)-Reflex phasenverschoben. (d) RHEED-Intensitätssoszillationen des (0,0)-Reflexes, aufgenommen während der Deposition eines LCMO-Intervalls mit einer Laserwiederholrate von $f = 10 \text{ Hz}$.

Im Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes sind klare Oszillationen zu erkennen. Die Intensität verläuft zunächst konstant, sinkt mit dem Beginn der Deposition deutlich ab und beginnt zu oszillieren. Nach Abschluss der Deposition steigt die Intensität wieder annähernd bis auf den Wert vor Beginn der Deposition an. Aus der Auswertung der Abstände der Minima ergibt sich ein Wert von $\text{ca. } 6,0 \pm 0,2 \text{ Sekunden}$ pro Oszillation. Das Auftreten der RHEED-Oszillationen bedeutet, dass die Dünnschicht in der Wachstumsart des zweidimensionalen Lagenwachstums aufwächst. Dabei ist die Periode der Oszillationen mit dem Wachstum einer Lage verknüpft. Entsprechend wird unter obigen Bedingungen mit $12 \pm 0,4$ Laserpulsen eine Lage $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ in der Höhe einer Einheitszelle gewachsen (die Höhe einer Einheitszelle entspricht in einem unverspannten Kristall dem Wert von $\text{ca. } 0,386 \text{ nm}$)¹⁰.

¹⁰Untersuchungen der Schichtdicke an unseren Manganatschichten bestätigen den Zusammenhang des Wachstums einer Monolage in der Höhe einer Einheitszelle mit der Periodendauer einer Oszillation in der RHEED-Intensität (vgl. z. B. [172]).

Während des zweidimensionalen Lagenwachstums sind weitere Effekte im Verlauf der RHEED-Intensität zu beobachten. Abbildung 4.18 (c) zeigt den Verlauf der RHEED-Intensitäten des (0,0)-, (0,-1)- und (0,1)-Reflexes, aufgenommen während des Wachstums von einem Intervall $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, bestehend aus 70 Laserpulsen mit einer Frequenz von 2 Hz. Die übrigen Depositionsparameter des Intervalls waren: $E_T = 1800 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, $P(\text{O}_2) = 8 \text{ Pa}$ und $T = 720^\circ\text{C}$. Alle drei Intensitätsverläufe zeigen RHEED-Oszillationen. Dabei fällt auf, dass zwischen den Oszillationen des (0,0)-Reflexes und denen des (0,1)- bzw. (0,-1)-Reflexes eine Phasenverschiebung besteht. Das Auftreten einer Phasenverschiebung zwischen den Reflexen ist ein typisches Phänomen beim zweidimensionalen Lagenwachstum.

In der RHEED-Intensität lässt sich auch das kinetische Verhalten der auf der Oberfläche ankommenden Materialeinheiten, d. h. das Relaxationsverhalten der Oberfläche von Manganatschichten während des Wachstumsprozesses, studieren. Bei genauerer Betrachtung der RHEED-Oszillationen (vgl. z. B. Abb. 4.18) ist ein gezackter Verlauf der RHEED-Intensität während der Oszillationen zu erkennen. Die Intensitätsschwankungen sind besonders stark ausgeprägt in der abfallenden Flanke der Oszillationen.

Der Effekt ist bedingt durch die hohe Wachstumstemperatur in Zusammenhang mit dem gepulsten Aufbringen des Materials (vgl. z. B. auch [45]). Durch den Laserpuls wird Material auf die Oberfläche aufgebracht. Befindet sich Oszillation in der fallenden Flanke, ist weniger als eine halbe Monolage Material aufgewachsen. Dadurch wird durch das aufgebrachte Material die Rauigkeit der Oberfläche vergrößert. Aufgrund der hohen Temperatur können sich die auf der Oberfläche ankommenden Materialeinheiten bewegen und auf der untersten Ebene der Schicht an vorhandene Domänen, Stufen oder Inseln anlagern. Dadurch verringert sich die Rauigkeit der Oberfläche und die RHEED-Intensität steigt an. Ist während der steigenden Flanke der Oszillation mehr als eine halbe Monolage Material aufgewachsen, verringert sich mit jedem Laserpuls die Rauigkeit der Oberfläche. Der Effekt wird durch die Relaxationseffekte weiter verstärkt. Diese erhöhen die Glätte der Oberfläche, was sich in einem weiteren Anstieg der RHEED-Intensität auswirkt. Bei höheren Frequenzen sind die Intensitätsschwankungen nicht zu beobachten (vgl. Abbildung 4.18 (d)). Wegen der niedrigen Abtastrate können die Intensitätsschwankungen mit unserem *in-situ* RHEED-PLD-System nicht registriert werden.

Weitere Relaxationseffekte der Oberfläche sind in dem Anstieg der RHEED-Intensität nach Abschluss der Deposition zu erkennen (vgl. z. B. Abbildung 4.18 (b)). Im Anschluss an die Ablation des letzten Laserpulses steigt die RHEED-Intensität stark an und nähert sich anschließend langsam dem ursprünglichem Wert vor Beginn des Depositionsintervalls an. Das Ansteigen der RHEED-Intensität zeigt eine Verbesserung der Oberflächengüte durch kinetische Effekte an.

Die Untersuchungen der RHEED-Intensität beim Wachstum der Manganatschichten zeigen, dass diese in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus lagenweise und in sehr guter kristalliner Qualität aufgewachsen werden können. Außerdem ist eine Kontrolle der Schichtdicke über die Oszillationen der RHEED-Intensität möglich.

4.2.1.2 Intervalldeposition

Beim Wachstum von Schichten mit gepulster Laserdeposition kann die Relaxation der Oberfläche der Schicht durch die Anwendung der Technik der Intervalldeposition (PLID) zur Verbesserung der Oberflächengüte genutzt werden. Die Schicht wird dabei in Intervallen auf-

gewachsen, die abwechselnd jeweils aus einer Depositionsphase und einer Phase der Wachstumsunterbrechung bestehen (vgl. z. B. [16, 45, 272]). Auf diese Weise ist es möglich, die im Anschluss an die Depositionsphase an der Oberfläche auftretenden kinetischen Effekte zum Erreichen einer hohen strukturellen Qualität der Schicht zu nutzen.

Abbildung 4.19 zeigt beispielhaft *in-situ* RHEED-Untersuchungen an einer mit der Technik der Intervalldeposition gewachsenen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht. Die Parameter dieser Schicht liegen mit einer Energiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 4 \text{ Pa}$ und einer Substrattemperatur von $T = 760^\circ\text{C}$ so, dass das Auftreten von Relaxationseffekten an der Oberfläche gewährleistet ist. Es wurden insgesamt 50 Intervalle bestehend aus jeweils 36 Laserpulsen mit einer Frequenz von 10 Hz ablatiert. Für die Ausnutzung der Relaxation auf der Oberfläche ist es wichtig, dass die Einheiten des deponierten Materials auf der Oberfläche genügend Zeit haben, um sich anzuordnen. Daher wurde für die Pause zwischen den Intervallen eine Dauer von 30 s gewählt (vgl. z. B. Abb. 4.18 (a)).

In Teil (a) von Abb. 4.19 ist die RHEED-Aufnahme des SrTiO_3 -Substrats gezeigt. Mittels einer rot gefärbten Ellipse ist die Position markiert, an der die Intensität des (0,0)-Reflexes während des Wachstums aufgezeichnet wurde. Der Intensitätsverlauf ist abschnittsweise für die Intervalle 6 bis 13 (vgl. Abb. 4.19 (e)) und 30 bis 39 (vgl. Abb. 4.19 (f)) dargestellt. Der Intensitätsverlauf ist für die Intervalle 7 (vgl. Abb. 4.19 (g)) und 38 (vgl. Abb. 4.19 (h)) ist zusätzlich vergrößert abgebildet. Es zeigt sich, dass die RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes zu Beginn der Intervalle stark abfällt, im mittleren Bereich des Intervalls oszilliert und zum Ende des Intervalls wieder ansteigt. Der Intensitätsabfall zu Beginn des Intervalls ist auf die erhöhte Rauigkeit der Oberfläche, bedingt durch die große Menge an Material, welches auf die glatte Oberfläche aufgebracht wird, zurückzuführen. Die Oszillationen zeigen, dass das Material (anteilig) lagenartig aufwächst. Der Anstieg der RHEED-Intensität zum Ende des Intervalls ist über eine Relaxation der Oberfläche über Reorganisation und Rekristallisation zu erklären, die zu einer Erhöhung der RHEED-Intensität führt.

Vergleicht man die Oszillationen innerhalb der Intervalle zu Beginn und Ende des Wachstums, ist eine Abnahme der Oszillationsamplitude mit größer werdender Dicke der Schicht zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil an lagenartigem Wachstum geringer wird. Des Weiteren fällt auf, dass die Intensität nach dem Abschluss der Depositionsphase für die höheren Lagen der Schicht den Wert vor Beginn der Depositionsphase nicht erreicht. Das bedeutet, dass die Oberfläche rauer wird und die Abnahme des lagenartigen Wachstums nicht komplett in der Relaxationsphase ausgeglichen werden kann.

Das gleiche Bild ergibt ein Vergleich der RHEED-Aufnahme zu Beginn des Wachstums nach 89 s (vgl. Abb. 4.19 (b)) mit der zum fortgeschritteneren Zeitpunkt des Wachstums nach 1470 s (vgl. Abb. 4.19 (c)) sowie der Aufnahme nach Abschluss der Deposition (vgl. Abb. 4.19 (d)). Das Beugungsmuster der RHEED-Aufnahme zu Beginn des Wachstums entspricht dem des Substrats. Die Reflexe des *Laue*-Kreises und die *Kikuchi*-Linien sind vorhanden und zeigen eine sehr hohe Qualität der Schicht an. Zum Ende des Wachstums ist die Aufnahme in ein streifiges Muster übergegangen. Die strukturelle Qualität der Oberfläche ist sehr gut, weist aber auf eine vergrößerte Rauigkeit der Oberfläche hin. Das Beugungsmuster deutet auf Domänen oder Terrassen auf der Oberfläche hin.

Diese sind in der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme der Oberfläche der Probe, die in Teil (i) der Abbildung 4.19 dargestellt ist, zu erkennen. Die Oberfläche der Proben besteht aus Terrassen, die einen Höhenunterschied von einer Einheitszelle des $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ auf-

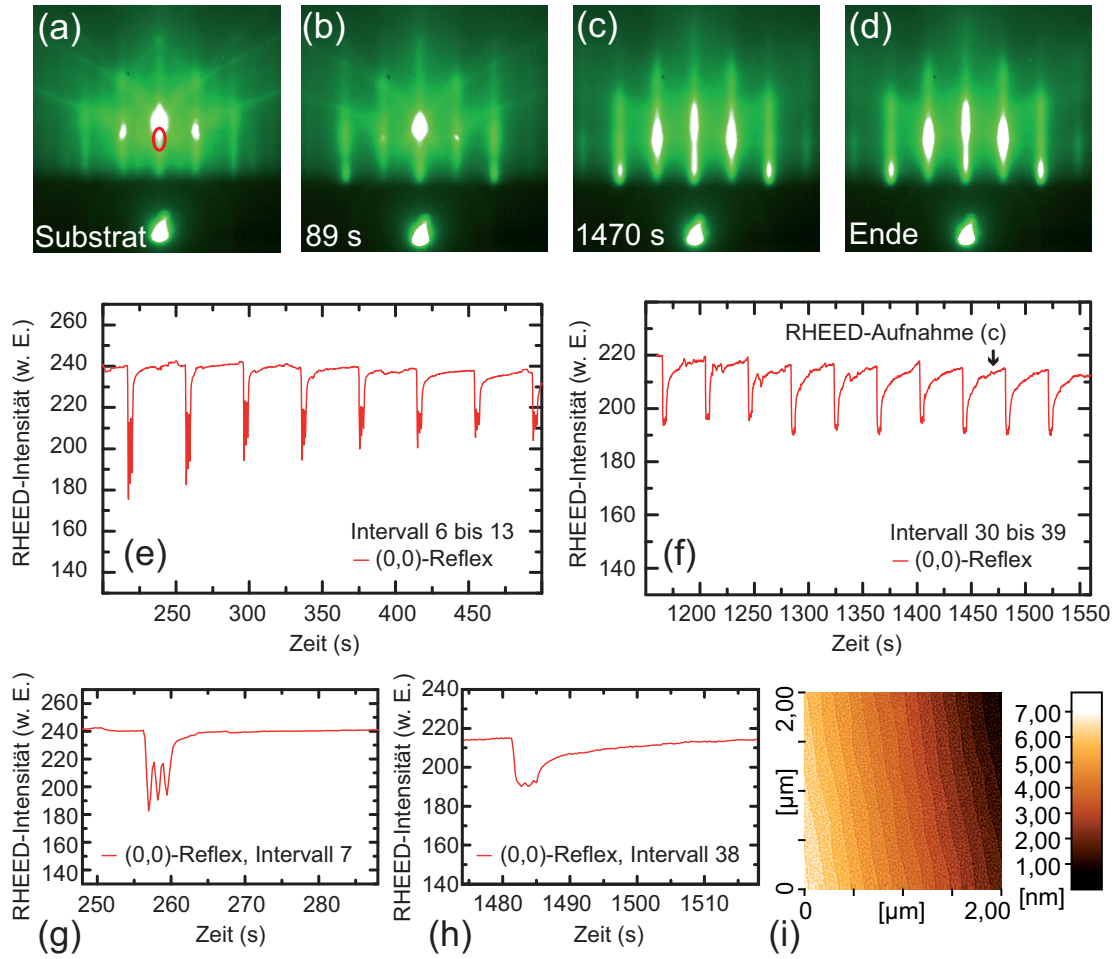


Abbildung 4.19: Untersuchungen an einer mit Intervalldeposition auf einem SrTiO_3 -Substrat gewachsenen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht. Die Schicht wurde bei folgenden Parametern gewachsen: $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, $P(\text{O}_2) = 4 \text{ Pa}$ und $T = 760^\circ\text{C}$. Insgesamt wurden 50 Intervalle bestehend aus jeweils 36 ablatierten Laserpulsen bei einer Frequenz von 10 Hz aufgebracht. Die Pause zwischen den Intervallen betrug 30 s. (a) RHEED-Aufnahmen des Substrates vor Beginn des Wachstums sowie der Schicht, nach (b) 89 s, (c) 1470 s und (d) nach Abschluss des Depositionsvorganges. Intensitätsverlauf des (0,0)-Reflexes während des (e) 6. bis 13. Intervalls, (f) des 29. bis 39. Intervalls, (g) des 7. Intervalls und (h) des 38. Intervalls. Die Position, an der die RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes aufgenommen wurde, ist über eine rot gefärbte Ellipse in (a) markiert. (i) Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme der Oberfläche.

weisen. Auf den Terrassen sind zusammengehörige Einheiten zu erkennen, die anzeigen, dass die Oberfläche der Terrassen nicht komplett geschlossen ist. Das Wachstum der Lage ist nicht komplett abgeschlossen. Die Relaxation der Oberfläche nach dem Anhalten der Deposition reicht nicht aus, um die Terrassenoberfläche zu komplettieren. Insgesamt zeigen die Untersuchungen aber eine sehr gute strukturelle Qualität.

Bei geeigneten Bedingungen lässt sich $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ in sehr guter struktureller Qualität mit der Methode der Intervalldeposition aufwachsen (vgl. z. B. auch [172, 288]). Über eine Variation der Parameter und eine exakte Abstimmung der Laserpulse pro Monolage ist es möglich, nach Abschluss der Deposition Stufen an der Oberfläche der Schicht zu erhalten, die komplett geschlossen sind.

4.2.1.3 Wachstum unter optimalen Bedingungen

Da nach den Untersuchungen das Material $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ bei geeigneten Bedingungen zweidimensional aufwuchsbar ist, ist selbst für die Deposition von sehr dicken Schichten (bis zu 500 nm) ein Einsatz der Technik der Intervalldeposition, die einen wesentlich höheren Aufwand notwendig macht, nicht erforderlich. Die Konzentration wird daher auf das Wachstum qualitativ hochwertiger $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schichten mit der Technik der kontinuierlichen gepulsten Laserdeposition gelegt. Im Folgenden wird auf das Wachstum unter optimalen Bedingungen eingegangen. Zunächst wird auf die *kontinuierliche Deposition von $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schichten* eingegangen. Anschließend wird die Übertragung der Parameter auf das *Wachstum von Schichten mit anderem Kalziumanteil* vorgestellt. Der Abschnitt schließt mit einer kurzen *Zusammenfassung*.

Kontinuierliche Deposition von $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schichten

$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schichten lassen sich mit der Technik der kontinuierlichen Deposition in unserer Anlage und mit unserem Herstellungsprozess mit folgenden Depositionsparametern in sehr guter kristalliner Qualität aufwachsen: einer Laserenergiedichte von $E_T = 1800 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ und einer Substrattemperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ sowie einer Frequenz des *Excimer*-Lasers von $f = 3 \text{ Hz}$.

Wesentliche Voraussetzung für die hohe Wachstumsqualität der Schichten unter obigen Parametern ist die Qualität der Targets und Substrate. Zur Deposition werden qualitativ hochwertige polykristalline Targets eingesetzt. Die Herstellung der Targets erfolgt in einem separaten Prozess (vgl. Abschnitt 3.1.2). Als Substratmaterial wird einkristallines SrTiO_3 in (100)-Orientierung verwendet. Die Substrate werden in einem separaten Prozess einer chemischen und thermischen Oberflächenbehandlung unterzogen (vgl. Abschnitt 3.2.1). Im Anschluss an die Vorbehandlung weisen die Substrate an der Oberfläche atomar glatte Terrassen mit einem Höhenunterschied von der Höhe einer SrTiO_3 -Einheitszelle auf.

Abbildung 4.20 zeigt *in-situ* RHEED-Untersuchungen des Wachstums einer Schicht aus $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$. Für das Wachstum der Schicht wurden 16.840 Laserpulse ablatiert. In Teil (a) bis (e) der Abbildung sind RHEED-Beugungsbilder der Oberfläche zu ausgewählten Zeitpunkten dargestellt. Teil (e) bis (f) zeigen den Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)- und (0,1)-Reflexes zu Beginn und Ende des Wachstumsprozesses.

Auf dem RHEED-Beugungsbild des Substrats sind die Reflexe der *Laue*-Zone klar ausgebildet, *Kikuchi*-Linien sind zu erkennen (vgl. Abbildung 4.20 (a)). Das RHEED-Beugungsbild, aufgenommen nach 226 s, zeigt eine sehr gute Kristallqualität der Schicht in den ersten Lagen an. Die Reflexe auf dem *Laue*-Kreis sind, wie beim Substrat, klar ausgebildet. Zu Beginn wächst die Schicht im Modus des zweidimensionalen Lagenwachstums auf. Dabei sind in den Intensitäten der RHEED-Reflexe klare Oszillationen zu beobachten (vgl. Abbildung 4.20 (e)). Die Intensität der Nebenreflexe des *Laue*-Kreises steigt insgesamt an, die Intensität des Hauptreflexes fällt insgesamt ab (vgl. Abbildung 4.20 (b)). Im weiteren Verlauf des Wachstums verlängern sich die RHEED-Reflexe in vertikaler Richtung (vgl. Abbildung 4.20 (c) und (d)). Die RHEED-Beugungsbilder nach 2000 s und zum Ende des Schichtwachstums zeigen ein streifiges Muster. Dies zeigt eine glatte Oberfläche der Schicht an, auf der vereinzelte Erhebungen vorhanden sind, die im Laufe der Wachstumszeit zunehmen. Gleichzeitig beobachtet man ein Verschwinden der Intensitätsoszillationen mit ansteigender Depositionszeit.

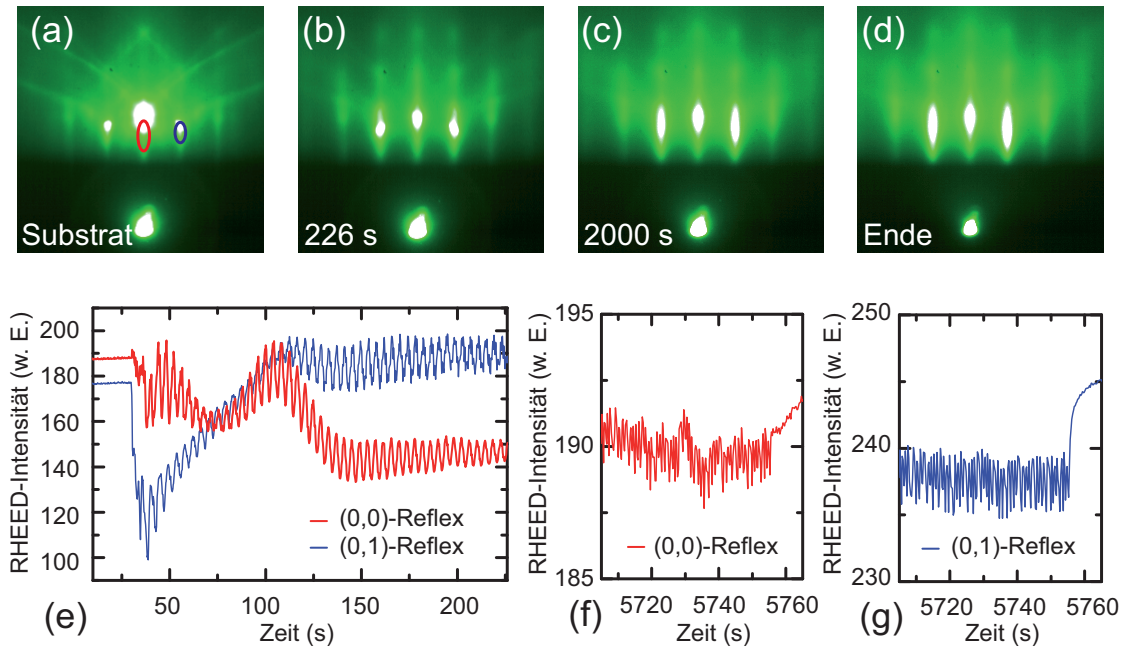


Abbildung 4.20: Messungen zur strukturellen Charakterisierung einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht, die mit einer Energiedichte von $E = 1800 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ und einer Substrattemperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ aufgewachsen wurde. Es wurden mit der Technik der kontinuierlichen Deposition 16840 Laserpulse mit einer Frequenz von $f = 3 \text{ Hz}$ ablatiert. RHEED-Aufnahmen (a) des Substrates vor Beginn des Wachstums, (b) nach ca. 590 Laserpulsen während des lagenweisen Wachstums, (c) nach 5900 Laserpulsen bei der Wachstumsart des Stufenwachstums und (d) nach 16840 Laserpulsen zum Abschluss des Depositionsprozesses. (e) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)- und (0,1)-Reflexes während der ersten Monolagen. (f) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes zum Ende des Depositionsprozesses. (g) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,1)-Reflexes zum Ende des Depositionsprozesses.

Der Verlauf der RHEED-Intensität zeigt dabei das typische Verhalten beim zweidimensionalen Stufenwachstum an (vgl. Abb. 4.20 (f) und (g)). Jedes Mal wenn das von einem Laserpuls ablatierte Material die Substratoberfläche erreicht, steigt deren Rauigkeit an. Im Anschluss daran ordnen sich die Materialeinheiten auf der Oberfläche an den Stufenkanten an. Dadurch verringert sich die Rauigkeit der Oberfläche. In der RHEED-Intensität zeigen sich diese Effekte in sprunghaftem Abfall der RHEED-Intensität und anschließendem schnellem Wiederanstieg auf den Ausgangswert. Der Übergang vom Lagenwachstum zum Stufenwachstum verläuft fließend. Die Oszillationen werden gedämpft und die Relaxationseffekte an der Oberfläche nehmen zu. Durch diese Art des Wachstums entsteht eine Oberfläche mit terrassenartiger Struktur und sehr geringer Oberflächenrauigkeit ($\leq 0,5 \text{ nm}$).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit unseren optimalen Wachstumsparametern das Material $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ im zweidimensionalen Wachstumsmodus einkristallin und mit sehr geringen Oberflächenrauigkeiten aufwächst (vgl. auch [289]). Zu Beginn der Deposition findet lagenweises Wachstum statt, welches im weiteren Verlauf in ein Stufenwachstum übergeht. Die RHEED-Untersuchungen zeigen eine hohe kristalline Qualität, die durch die übrigen strukturellen Charakterisierungsmethoden bestätigt wird.

Wachstum von Schichten mit anderem Kalziumanteil

Die Depositionsparameter des Wachstums von $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schichten lassen sich auf das Wachstum von Schichten mit niedrigeren Kalziumdotierungen bis hin zu $x = 0,2$ übertragen (vgl. auch [229]). Die Schichten zeigen bei diesen Parametern ebenfalls zweidimensionales Wachstum bei einer sehr guten strukturellen Qualität.

In Abbildung 4.21 sind strukturelle Untersuchungen des Wachstums von $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ dargestellt. Zu Beginn des Depositionsprozesses, d. h. in den ersten Lagen, wächst die Schicht im Modus des zweidimensionalen Lagenwachstums auf. Im Verlauf der RHEED-Intensität (vgl. Abb. 4.21 (c)) des (0,0)-Reflexes sind Intensitätsoszillationen zu erkennen, deren Oszillationsperiode dem Wachstum einer Monolage $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ entspricht. Auf den RHEED-Beugungsbildern, die während des lagenweisen Wachstums aufgenommen wurden (vgl. z. B. Abb. 4.21 (b)), ist eine einkristalline glatte Oberfläche zu erkennen. Das Beugungsmuster besteht aus senkrechten Streifen, auf denen die Reflexe des *Laue*-Kreises klar ausgebildet sind.

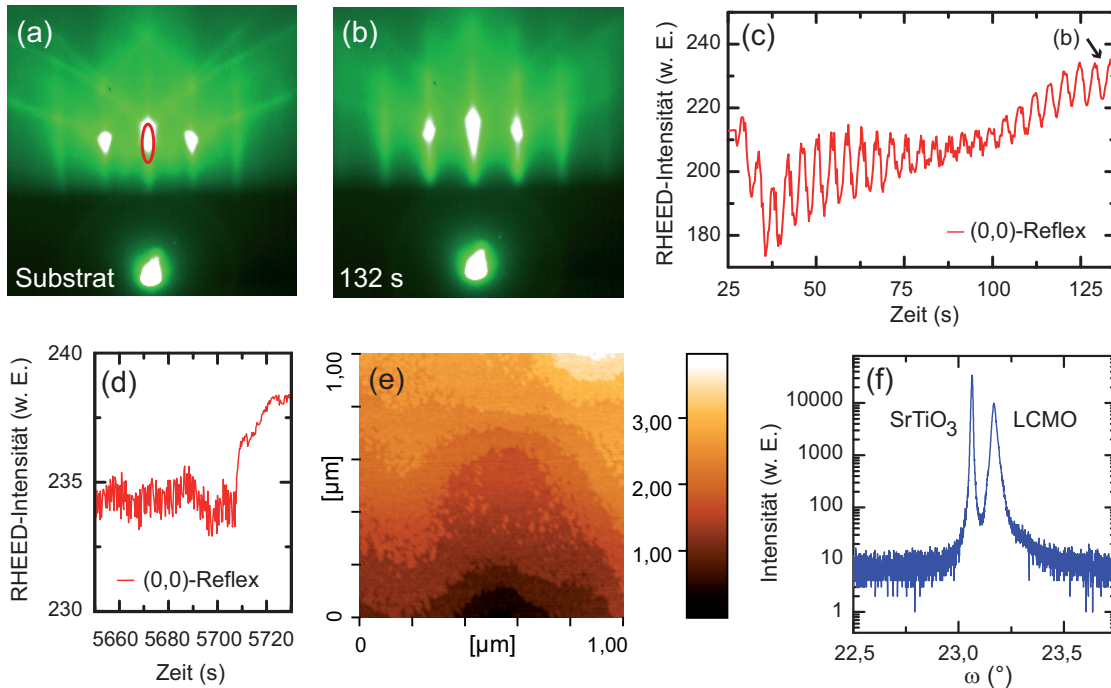


Abbildung 4.21: Untersuchungen des Wachstums von $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schichten. (a) und (b) RHEED-Aufnahmen des Substrates sowie der Schicht während des lagenweisen Wachstums. (c) und (d) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes. Zu Beginn des Wachstums sind RHEED-Intensitätsoszillationen aufgrund von zweidimensionalem Lagenwachstum klar zu erkennen. Für größere Schichtdicken findet ein Übergang zum Stufenwachstum statt. Der Bereich, an dem die RHEED-Intensität aufgenommen wurde, ist über eine farbige Ellipse in Teil (a) markiert. (e) Rasterkraftmikroskopieaufnahme der zugehörigen Schichtoberfläche; auf der Oberfläche sind Terrassen zu erkennen, deren Höhenunterschied eine Einheitszelle des Materials beträgt. (f) ω -Scan einer $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schicht.

Im weiteren Verlauf der Deposition geht der Wachstumsmodus in das zweidimensionale Stufenwachstum über. Dieses bleibt bis zur Komplettierung der Schicht erhalten (vgl. Abb. 4.21 (d)). Nach Abschluss des Wachstums besteht die Schichtoberfläche aus Terrassen, die einen Höhenunterschied von einer Einheitszelle des $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ aufweisen (vgl. Abb. 4.21

(e)). Die hohe strukturelle Qualität der Schicht wird durch die XRD-Messungen bestätigt (vgl. Abb. 4.21 (f)). Der Wert für die Halbwertsbreite des (002)-Peaks des ω -Scans beträgt $\Gamma_{\text{FWHM}}^{11} = 0,017^\circ$.

Bei der Übertragung der Wachstumsparameter auf Schichten mit höheren Kalziumkonzentrationen, insbesondere bei einem Wert von $x = 0,5$ der Dotierung, traten in den Schichten Risse auf, die zur teilweisen Ablösung vom Substrat führten. In Abbildung 4.22 sind beispielhaft eine Fotografie sowie eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer sich ablösenden Oberfläche gezeigt. Auf der Fotografie sind quaderförmige Strukturen an der Schichtoberfläche, die durch Risse voneinander getrennt sind, zu erkennen. In der Rasterkraftmikroskopieaufnahme ist ein $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ Ausschnitt dieser Oberfläche gezeigt. Auf der Aufnahme ist die Begrenzung einer dieser quaderförmigen Strukturen zu erkennen. Der Höhenunterschied zur nächsten Fläche liegt deutlich über der Dicke der Schicht von ca. 500 nm , was auf eine Ablösung der Schicht hindeutet.

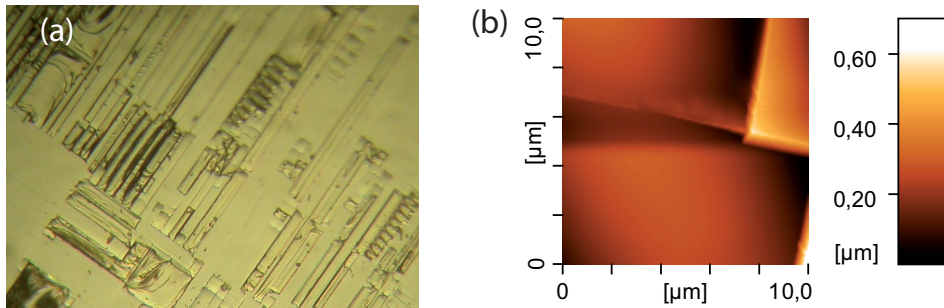


Abbildung 4.22: Fotografie (a) und Rasterkraftmikroskopieaufnahme (b) einer sich ablösenden Oberfläche einer $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ -Schicht

Die strukturelle Qualität an den nicht aufgerissenen Bereichen ist vergleichbar mit der Qualität der übrigen Kalziumkonzentrationen. In diesen Bereichen ist die Schicht einkristallin und orientiert entlang der c -Achse aufgewachsen. Die RMS-Rauigkeit der Bereiche ist ebenfalls kleiner als 1 nm . Eine mögliche Ursache für das Auftreten der Risse bei dieser Kalziumkonzentration ist die größere Gitterfehlانpassung zwischen Schicht und Substrat, die zu erhöhten Spannungen und gegebenenfalls zum Reißen der Schicht führen kann.

Zur Vermeidung des Auftretens von Rissen wurde zur weiteren Optimierung des Schichtwachstums ein separater Versuchsplan für die Materialzusammensetzung $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ aufgestellt und durchgeführt. Dabei wurden die Laserenergiedichte und der Sauerstoffhintergrunddruck variiert. Bei einer Wachstumstemperatur von 800°C ergaben sich folgende Parameter für ein Wachstum frei von Rissen: eine Laserenergiedichte von $E_T = 1675 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ sowie ein Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 8\text{ Pa}$. Die unter diesen Bedingungen gewachsenen Dünnschichten sind einkristallin und von sehr guter struktureller Qualität. Sie weisen eine etwas vergrößerte Oberflächenrauigkeit von immer noch deutlich unter 1 nm auf. Die Schichten wachsen zu Beginn im Modus des zweidimensionalen Lagenwachstums auf. Die Wachstumsart geht während der Deposition in das dreidimensionale Inselwachstum über. Für detailliertere Informationen vergleiche auch [173].

¹¹full width at half maximum

4.2.1.4 Zusammenfassung

Das Material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit Kalziumdotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ ist in sehr guter einkristalliner Qualität aufwuchsbar. Die Untersuchungen der RHEED-Intensität zeigen Intensitätsoszillationen, die durch zweidimensionales Lagenwachstum hervorgerufen werden. Pro Oszillation wird eine Monolage des Materials $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in der Höhe einer Einheitszelle aufgewachsen. Die RHEED-Intensitätsoszillationen können zur Kontrolle des Wachstums von mehrlagigen Schichten eingesetzt werden.

Darüber hinaus sind im Verlauf der RHEED-Intensität Relaxationseffekte der Oberfläche beobachtbar. Diese wurden genutzt, um die Technik der Intervalldeposition anzuwenden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ in sehr guter struktureller Qualität mit der Methode der Intervalldeposition aufwuchsbar ist.

Mit den gefundenen optimalen Wachstumsparametern ist $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ auch mit der Technik der kontinuierlichen Deposition und für Schichtdicken von bis zu 500 nm in sehr guter kristalliner Qualität aufwuchsbar. Dabei findet für Kalziumdotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,33$ ein Übergang vom zweidimensionalen Lagenwachstum zum zweidimensionalen Stufenwachstum statt. Der Wert für die Halbwertsbreite des (002)-Peaks des ω -Scans liegt im Bereich von $\Gamma_{\text{FWHM}} \approx 0,017^\circ$. Beim Wachstum von $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ findet ein Übergang vom zweidimensionalen Lagenwachstum zum dreidimensionalen Inselwachstum statt.

4.2.2 Einfluss der Kalziumdotierung

Reproduzierbares Wachstum von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten höchster struktureller Qualität und die Kenntnisse der magnetischen und elektrischen Eigenschaften sind Voraussetzung für den Einsatz dieses Materials als ferromagnetische Funktionsschichten in Sensoren und Mehrlagenbauelementen.

Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ werden im hohen Maße durch den Kalziumanteil x beeinflusst (vgl. Kapitel 1.1.2). Durch die Eindotierung von Kalzium wird der Anteil an Mn^{4+} -Ionen gegenüber den Mn^{3+} -Ionen erhöht. Außerdem werden die Kristallstruktur und damit die Abstände und Winkel zwischen den Mangan- und Sauerstoffionen verändert. Des Weiteren beeinflusst bei der Heteroepitaxie die Kristallstruktur des Substrats die Kristallstruktur der Schichten. Obige Faktoren bedingen eine deutliche Modifikation der magnetischen und elektrischen Eigenschaften der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten.

In diesem Abschnitt werden das Wachstum und die strukturelle, magnetische und elektrische Charakterisierung von ferromagnetischen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten mit unterschiedlichen Kalziumdotierungen vorgestellt. Zunächst wird auf den Einfluss der Kalziumdotierung auf das Wachstum sowie auf die strukturelle Charakterisierung der Schichten eingegangen. Anschließend werden Messungen der magnetischen und elektrischen Eigenschaften präsentiert und diskutiert.

4.2.2.1 Wachstumsparameter der Schichten

Untersucht wurden $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten mit vier unterschiedlichen Kalziumdotierungen im ferromagnetischen Bereich zwischen $0,2 \leq x \leq 0,5$. In Tabelle 4.2 ist ein Überblick über die detaillierten chemischen Zusammensetzungen bzw. das Verhältnis von Lanthan zu Kalzium der Schichten sowie über deren Wachstumsparameter gegeben.

	La : Ca	Wachstumsparameter			
		$E_T \left[\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} \right]$	$P(\text{O}_2) [\text{Pa}]$	$T [^\circ\text{C}]$	$f [\text{Hz}]$
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	4 : 1	1800	6	800	3
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$	3 : 1	1800	6	800	3
$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	2 : 1	1800	6	800	3
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	1 : 1	1675	8	800	3

Tabelle 4.2: Wachstumsparameter der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten

Für das Wachstum der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten werden die in der Optimierung gefundenen Parameter verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.1.3 ab Seite 150). Entsprechend wurden für Schichten mit Kalziumdotierungen von $x = 0,5$ andere Parameter als bei den niedrigeren Dotierungen verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.1.3 ab Seite 152).¹²

4.2.2.2 Untersuchung des Wachstums und strukturelle Charakterisierung

Das Wachstum der Schichten wurde *in-situ* mit der Technik des RHEED beobachtet. Die strukturellen Charakterisierungsmessungen wurden durch *ex-situ* XRD- und AFM-Messungen ergänzt.

RHEED-Untersuchungen

Bei allen Kalziumdotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ konnten zu Beginn des Wachstums der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten RHEED-Intensitätsoszillationen beobachtet werden, die durch den Wachstumsmodus des zweidimensionalen Lagenwachstums hervorgerufen werden. Im weiteren Verlauf des Wachstums geht der Wachstumsmodus für Kalziumdotierungen von $0,2 \leq x \leq 0,33$ zum zweidimensionalen Stufenwachstum über. Für einen Kalziumanteil von $x = 0,5$ findet ein Übergang zum Inselwachstum statt. Auch die vierzählige Kristallsymmetrie zeigt sich in den RHEED-Untersuchungen. Bei der Rotation der Probe in der Ebene wiederholt sich alle 90° das gleiche RHEED-Beugungsmuster.

In Abbildung 4.23 sind beispielhaft *in-situ* RHEED-Untersuchungen an einer Schicht aus $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ dargestellt. Teil (a) der Abbildung zeigt eine RHEED-Aufnahme zu Beginn des Wachstums. Auf dieser ist ein aus *Streaks* bestehendes RHEED-Beugungsbild mit den Reflexen des nullten *Laue*-Kreises zu erkennen. Zu diesem Zeitpunkt wächst die Schicht im Modus des zweidimensionalen Lagenwachstums auf. Die Oszillationen in der RHEED-Intensität sind in Teil (b) der Abbildung gezeigt. Die Abtastrate der RHEED-Oszillationen ist durch Kreuze markiert.

¹²Um optische Messungen zu ermöglichen, wurden alle Schichten mit einer nominellen Schichtdicke von 500 nm aufgebracht.

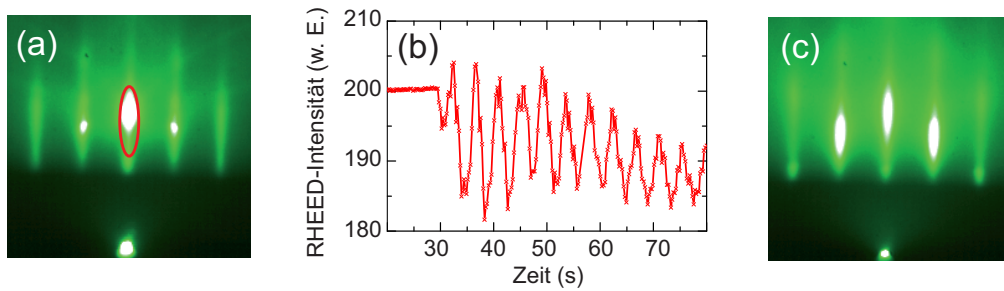


Abbildung 4.23: RHEED-Untersuchungen an einer $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ -Schicht. (a) RHEED-Aufnahme der Schicht während des Lagenwachstums nach 52 s (die Position, an der der Verlauf der RHEED-Intensität aufgenommen wurde, ist markiert). (b) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes. Es sind klare Oszillationen in der RHEED-Intensität zu erkennen. (c) RHEED-Aufnahme nach Abschluss des Depositionsprozesses.

In Abschnitt (c) der Abbildung 4.23 ist ein RHEED-Beugungsbild nach Abschluss der Deposition gezeigt. Die *Streaks* sind in längliche Reflexe separiert. Dies ist durch den Wachstumsmodus des dreidimensionalen Inselwachstums bedingt.

Für die einzelnen Kalziumdotierungen werden die RHEED-Oszillationen zu Beginn des Wachstums ausgewertet. Die Zahlenwerte für die Anzahl der Laserpulse pro gewachsener Monolage (AML) sind in Tabelle 4.3 zusammenfassend aufgeführt. Zur Bestimmung der Oszillationsperiode wurden die Oszillationen zu Beginn des Wachstums verwendet.¹³

XRD-Untersuchungen

In Abbildung 4.24 sind für die untersuchten Kalziumdotierungen θ -2 θ -XRD-Messungen der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten dargestellt. Die Schichten sind einkristallin aufgewachsen. Es sind nur (00 h)-Reflexe der Substrate und der Schichten vorhanden. Mit zunehmender Kalziumdotierung vergrößert sich der Abstand zwischen den Reflexen des Substrats und der Dünnschichten. Das heißt, dass der Unterschied zwischen der Gitterkonstanten des Substrats und der aufgewachsenen Schicht mit zunehmendem Kalziumanteil größer wird. Aus den θ -2 θ -Röntgendiffraktometrienmessungen erfolgt über die *Bragg*-Bedingung (vgl. Gleichung B.1) die Bestimmung der c -Achsen-Gitterkonstante der Schichten.¹⁴

Die c -Achsen-Gitterkonstante nimmt streng monoton mit steigender Kalziumdotierung ab und erstreckt sich über einen Bereich von 0,3889 nm für eine Kalziumdotierung von $x = 0,2$ und 0,3792 nm für eine Kalziumdotierung von $x = 0,5$. Damit steigt die prozentuale Abweichung zur Gitterkonstanten der Schicht mit steigender Kalziumdotierung von 0,42 %, für eine Kalziumdotierung von $x = 0,2$ auf 2,90 % für eine Kalziumdotierung von $x = 0,5$.

¹³Ausgewertet wurde der Abstand von Minimum zu Minimum bzw. Maximum zu Maximum. Dabei wird zur Bestimmung der Oszillationsperiode über mehrere Werte gemittelt. Die Anzahl der Laserpulse pro gewachsener Monolage ergibt sich durch Multiplikation mit der Ablationsfrequenz des Lasers.

¹⁴Da der Winkel des Substratreflexes exakt bekannt ist, kann dieser zur Korrektur der Verkipfung der Probe eingesetzt werden. Dabei wird der entsprechende Reflex des Substrates als Referenz verwendet und der Winkelabstand zum Schichtreflex bestimmt. Zur Erhöhung der Genauigkeit erfolgt die Bestimmung der Gitterkonstanten für Reflexe mehrerer Ordnungen, soweit ein Unterschied zwischen den Reflexen des Substrates und der Schichten zu erkennen ist (vgl. z. B. Abb. 4.24 (b)). Für die Kalziumdotierung von $x = 0,2$ erfolgte die Bestimmung der Gitterkonstanten aus einer höher aufgelösten Messung.

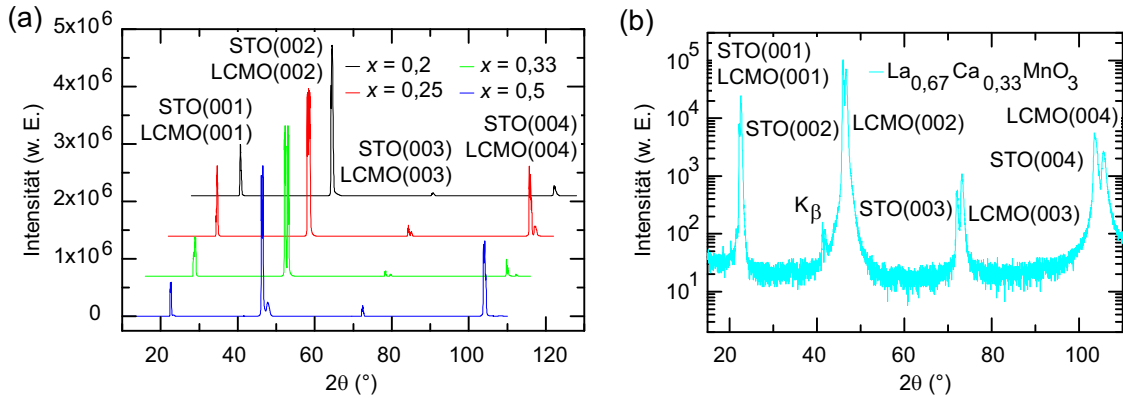


Abbildung 4.24: Röntgendiffraktometriemessungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten. (a) Lineare Auftragung der θ - 2θ -Kurven für Kalziumdotierungen von $x = 0, 2$, $x = 0, 25$, $x = 0, 33$ und $x = 0, 5$.¹⁵ (b) Logarithmische Darstellung der θ - 2θ -XRD-Messung einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht. Die charakteristischen Reflexe sind an den jeweiligen Kurven markiert.

Die aus den XRD-Messungen bestimmten Werte der Gitterkonstanten inklusive der Angabe des Fehlers¹⁶ und die prozentualen Abweichungen bezogen auf die Gitterkonstante des Substrates sind in Tabelle 4.3 im Detail aufgeführt.

AFM-Untersuchungen

In Abb. 4.25 sind Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberflächen der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Dünnschichten dargestellt. Die Aufnahmen der Oberflächen der Schichten mit niedrigen Kalziumdotierungen zwischen $x = 0, 2$ und $x = 0, 33$, dargestellt in Teil (a)-(c) der Abbildung 4.25, zeigen Terrassenstrukturen. Auf der Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Schicht mit einer Kalziumdotierung von 50 % (vgl. Abbildung 4.25 (d)) sind keine Terrassen, sondern Inseln zu erkennen.

Die Terrassen und Inseln entstehen durch die Art des Wachstumsprozesses: die Terrassen durch den Prozess des zweidimensionalen Stufenwachstums und die Inseln durch den Prozess des dreidimensionalen Inselwachstums. Damit werden die RHEED-Untersuchungen bestätigt, in denen die Schichten mit niedriger Kalziumdotierung einen Übergang des anfänglich zweidimensionalen Lagenwachstums in das zweidimensionale Stufenwachstum zeigten. Die Schicht mit 50 % Kalziumanteil ist im letzten Wachstumsabschnitt im Modus des dreidimensionalen Inselwachstums aufgewachsen. Des Weiteren ist in den Aufnahmen (vgl. Abb. 4.25) zu erkennen, dass die Rauigkeit auf den Terrassen mit steigender Kalziumdotierung zunimmt. Für die niedrigste Kalziumdotierung von ($x = 0, 2$) ist auf den Terrassen kaum Rauigkeit vorhanden, für einen Kalziumanteil von 25 % ist eine leichte Körnung der Terrassen zu erkennen und bei einer Kalziumdotierung von $x = 0, 33$ zeigt die Rastermikroskopieaufnahme deutlich die Zusammensetzung der Terrassen aus Inseln.

Mit steigendem Kalziumanteil der Verbindung steigt die Gitterfehlانpassung zum Substrat. Das hat Einfluss auf den Wachstumsprozess und darüber auf die strukturelle Qualität der Schichten. Mit steigendem Kalziumanteil wird das zweidimensionale Wachstum schwieri-

¹⁵Zur besseren Darstellung sind die Kurven in x - und y -Richtung verschoben.

¹⁶Die Ermittlung der Fehler erfolgt unter Zuhilfenahme des Fehlerfortpflanzungsgesetzes unter der Annahme, dass die Ungenauigkeit in der Winkelbestimmung Ursache für den Fehler ist.

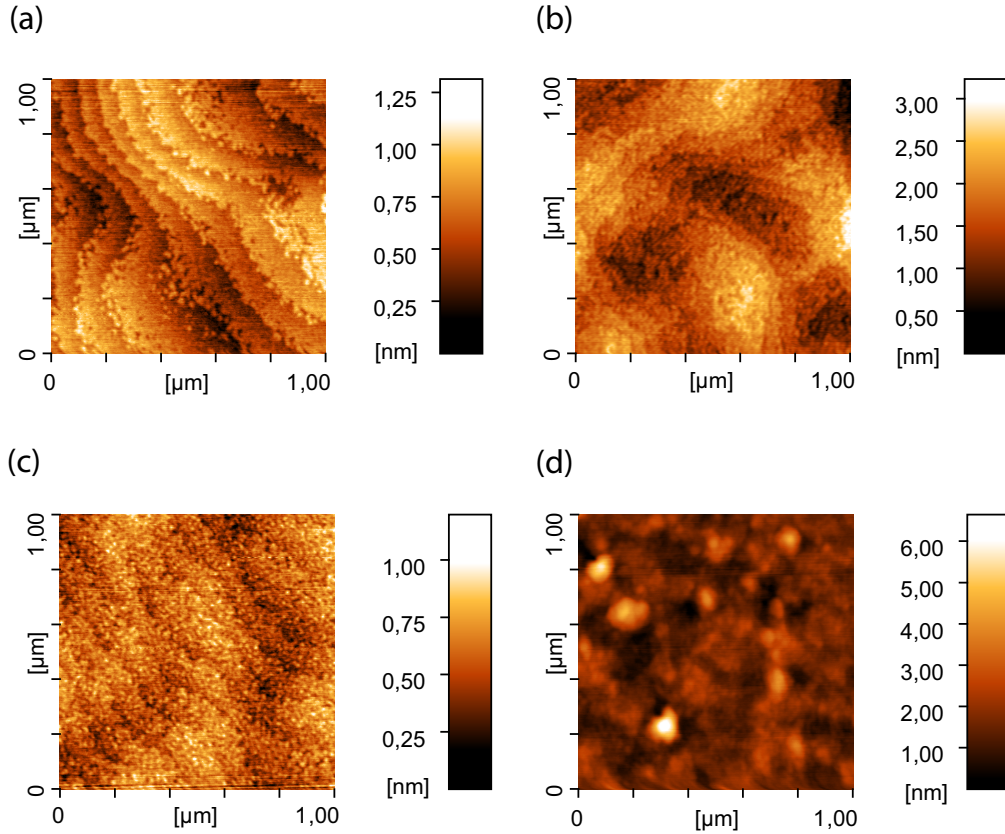


Abbildung 4.25: Rasterkraftmikroskopiemessungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten mit Kalziumdotierungen von (a) $x = 0,2$, (b) $x = 0,25$, (c) $x = 0,33$ und (d) $x = 0,5$. In den Aufnahmen (a) - (c) sind Terrassen an den Oberflächen zu erkennen, verursacht durch zweidimensionales Stufenwachstum. Auf der Aufnahme in (d) sind Inseln auf der Oberfläche vorhanden.

ger. Bei einer Kalziumdotierung bis 33 % ist auch bei hohen Schichtdicken von bis zu 500 nm zweidimensionales Wachstum möglich, jedoch ändert sich die Größe der zusammenhängenden Einheiten auf den Oberflächen der Terrassen.

Aus den AFM-Aufnahmen lassen sich die RMS^{17} -Rauigkeiten der Schichten bestimmen. Diese sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Alle Schichten haben trotz der Dicke von ca. 500 nm sehr niedrige RMS-Rauigkeiten von deutlich weniger als 1 nm. Die geringsten RMS-Rauigkeiten haben die Schichten mit 20-prozentiger bzw. 33-prozentiger Kalziumdotierung mit Werten von 0,185 nm und 0,134 nm. Die höchste RMS-Rauigkeit weist die Schicht mit 50-prozentiger Kalziumdotierung mit einem Wert von 0,665 nm für die inselartige Oberfläche auf. Bei den Schichten für Kalziumdotierungen $x \neq 0,5$ beeinflussen bzw. vergrößern die Stufen an der Oberfläche den Wert der RMS-Rauigkeit. Die Schicht mit 20-prozentigem Kalziumanteil hat z. B. auf der Terrassenoberfläche einen RMS-Wert von ≈ 88 pm.

Überblick über die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen

Die $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten der einzelnen Kalziumdotierungen sind einkristallin und in sehr guter struktureller Qualität aufgewachsen. In Tabelle 4.3 ist ein Überblick über die strukturellen Eigenschaften der Schichten für die unterschiedlichen Kalziumdotierungen gegeben.

¹⁷ root-mean-squared

Aufgeführt sind die Anzahl an Laserpulsen pro gewachsener Monolage (LIP), die c -Achsen-Gitterkonstante sowie deren Abweichung in Bezug auf das Substrat und die RMS-Rauigkeit der Oberflächen.

	RHEED	XRD		AFM
	LIP	c -Achse	Abweichung	RMS
	$\left[\frac{1}{\text{ML}}\right]$	[nm]	[%]	[nm]
La_{0,8}Ca_{0,2}MnO₃	12,65 ± 0,4	0,3889 ± 0,0008	0,42	0,185
La_{0,75}Ca_{0,25}MnO₃	12,8 ± 0,5	0,3869 ± 0,0016	0,93	0,429
La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃	11,85 ± 0,45	0,3850 ± 0,0011	1,42	0,134
La_{0,5}Ca_{0,5}MnO₃	12,9 ± 0,3	0,3792 ± 0,0008	2,90	0,665

Tabelle 4.3: Überblick über die strukturellen Eigenschaften der unterschiedlich mit Kalzium dotierten La_{1-x}Ca_xMnO₃-Schichten. Die Werte wurden mittels Elektronenbeugung (RHEED), Röntgenbeugung (XRD) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) gewonnen. Aufgeführt sind die Anzahl an Laserpulsen pro gewachsener Monolage (LIP), die c -Achsen-Gitterkonstante sowie deren Abweichung in Bezug auf das Substrat und die RMS-Rauigkeit der Oberflächen.

Mit sinkender Kalziumdotierung verbessert sich die strukturelle Qualität der Schichten. Dies zeigt sich sowohl in den RHEED- und den Röntgen- als auch in den Rastermikroskopiemessungen. Mögliche Gründe sind zum einen die geänderte Materialzusammensetzung und zum anderen die Verringerung der Gitterfehlانpassung der Kristallstruktur des Schichtmaterials in Bezug auf das Substrat. Die unterschiedliche Verspannung der Schicht kann sich auch auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften auswirken und muss bei der Interpretation der Messungen und Ergebnisse berücksichtigt werden.

4.2.2.3 Untersuchung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften La_{1-x}Ca_xMnO₃-Schichten wurden bei Kalziumdotierungen zwischen $0,2 \leq x \leq 0,5$ SQUID-Magnetometer-Messungen bzw. *van-der-Pauw*-Messungen durchgeführt.

SQUID-Magnetometer-Messungen zur magnetischen Charakterisierung

Die magnetische Charakterisierung der La_{1-x}Ca_xMnO₃-Dünnschichten erfolgte mittels SQUID-Magnetometer-Messungen.¹⁸ In Abbildung 4.26 sind beispielhaft die Ergebnisse der SQUID-Magnetometer-Messungen an einer La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃-Schicht gezeigt.¹⁹

¹⁸Die Messungen wurden von Dirk Menzel vom Institut für Physik der Kondensierten Materie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

¹⁹Zur Bestimmung des magnetischen Moments der Probe muss zunächst die Magnetisierung, die durch das Substrat verursacht wird, subtrahiert werden. Das magnetische Moment pro F. E. (Formeleinheit bzw. Einheitszelle) ergibt sich aus dem Messwert der Magnetisierung dividiert durch die Anzahl der Formeleinheiten.

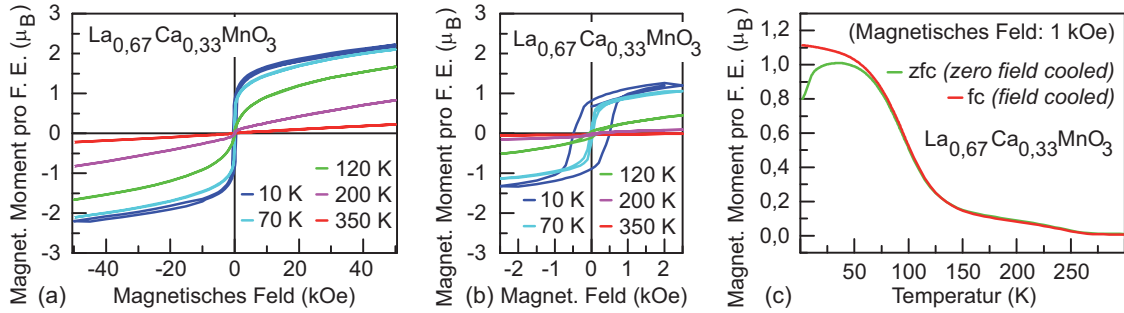


Abbildung 4.26: SQUID-Magnetometer-Messungen einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht. (a) Abhängigkeit der Magnetisierung der Probe vom angelegten Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen. (b) Vergrößerter Ausschnitt der Messungen für geringe magnetische Felder. (c) Darstellung des Temperaturverlaufs des magnetischen Moments der Probe bei einem magnetischen Feld von 1 kOe. Vor der einen Messung wurde die Probe bei anliegendem magnetischem Feld abgekühlt (*field cooled*) und vor der anderen Messung wurde die Probe ohne anliegendes magnetisches Feld abgekühlt (*zero field cooled*). Die Angabe des magnetischen Moments pro Formeleinheit erfolgt in Vielfachen des *Bohrschen Magnetons* μ_B .

Teil (a) der Abbildung 4.26 zeigt mittels Hysteresemessungen die Abhängigkeit des magnetischen Moments der Proben vom angelegten äußeren Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10 K und 350 K. In Teil (b) von Abbildung 4.26 ist ein Ausschnitt der Messungen bei kleinen Magnetfeldern gezeigt und Teil (c) zeigt die Abhängigkeit des magnetischen Moments der Probe von der Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 1 kOe.

Die Schicht aus $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ zeigt in den SQUID-Magnetometer-Messungen folgendes Verhalten: Durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes lässt sich die Probe magnetisieren. Für hohe Temperaturen zeigt die Probe paramagnetisches Verhalten, d. h. die Ausrichtung der magnetischen Domänen ist nur bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes gegeben und verschwindet bei Abwesenheit des Feldes (vgl. z. B. Abb. 4.26 bei einer Temperatur von 350 K).

Für tiefe Temperaturen ist die Probe ferromagnetisch (vgl. z. B. Abb. 4.26 (a) und (b) bei einer Temperatur von 10 K). Die Messung des magnetischen Momentes in Abhängigkeit vom Magnetfeld zeigt den typischen Verlauf einer Hystereseschleife. Durch Anlegen des Feldes werden die magnetischen Domänen der Probe ausgerichtet und erreichen die Sättigungsmagnetisierung. Bei der Reduzierung der Größe des magnetischen Feldes verringert sich die Höhe der Magnetisierung der Probe. Bei einem Wert von $B = 0$ T verbleibt eine von Null verschiedene Restmagnetisierung. Erst durch eine Vergrößerung des magnetischen Feldes in entgegengesetzter Orientierung zur Magnetisierung der Probe erfolgt beim Erreichen der Koerzitivfeldstärke H_c die Entmagnetisierung. Eine weitere Erhöhung des Feldes führt zur erneuten Ausrichtung der magnetischen Momente und schließlich zum Erreichen der Sättigungsmagnetisierung.

Sowohl die Koerzitivfeldstärke H_c als auch die Remanenz B_R sind abhängig von der Temperatur. Bei der niedrigsten gemessenen Temperatur von 10 K ist der Wert für die Koerzitivfeldstärke und damit die Ausdehnung der Hysterese sowie die Remanenz am größten. Das Verhalten der beiden Größen in Bezug auf die Temperatur ist nicht monoton.

ten des Materials der Probe. Diese wird bestimmt durch das Verhältnis des Volumens der Probe, d. h. die lateralen Abmessungen sowie die Dicke der Schicht und des Volumens der Formeleinheit. Angegeben wird die Magnetisierung der Probe in Vielfachen des *Bohrschen Magnetons* μ_B .

Aus den Messungen ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung ein Wert von $2,22 \mu_B$. Der theoretisch zu erwartende Wert für die Sättigungsmagnetisierung bestimmt sich aus dem Verhältnis der Manganionen. Die Manganionen der Verbindung $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ setzen sich zu zwei Dritteln aus Mn^{3+} ($4 \mu_B$) und zu einem Drittel aus Mn^{4+} ($3 \mu_B$) zusammen. Damit ergibt sich ein Wert für die zu erwartende Sättigungsmagnetisierung von $3,67 \mu_B$. Die Sättigungsmagnetisierung der Schicht ist gegenüber diesem Wert deutlich reduziert.

In Teil (c) der Abbildung 4.26 ist der temperaturabhängige Verlauf der Magnetisierung der Probe für zwei unterschiedliche Messverfahren dargestellt. Einmal wurde die Probe bei angelegtem äußerem magnetischem Feld abgekühlt (*field cooled*), das andere Mal wurde der Abkühlungsprozess ohne angelegtes äußeres Magnetfeld durchgeführt (*zero field cooled*). Unterschiede in den beiden Messungen ergeben sich für tiefe Temperaturen. Die im Magnetfeld abgekühlten Proben haben bei tiefen Temperaturen eine größere Anzahl an ausgerichteten magnetischen Momenten und weisen damit eine höhere Magnetisierung auf. Bei hohen Temperaturen zeigen beide Messkurven den gleichen Verlauf. Mit der Erwärmung der Probe reduziert sich das magnetische Moment und die Probe geht vom ferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen Zustand über. Die Übergangstemperatur beträgt $T_C \approx 117 \text{ K}$ und ist deutlich reduziert im Vergleich zu Einkristallen ($T_C \approx 260 \text{ K}$). Für höhere Temperaturen deutet sich ein zweiter Phasenübergang bei ca. 269 K an (siehe auch [289]).

Mögliche Ursache für den reduzierten Wert der Sättigungsmagnetisierung und der Übergangstemperatur ist die Verspannung der Schichten durch das Substrat. Die magnetischen Eigenschaften des Materials sind sensibel abhängig von dem Bindungswinkel zwischen den Mangan- und den Sauerstoffionen (Mn-O-Mn). Dieser Winkel und damit die magnetischen Eigenschaften werden durch die Verspannung beeinflusst. In [45] wird über vergleichbares magnetisches Verhalten von strukturell qualitativ hochwertigen durch das Substrat verspannten $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten berichtet und das Verhalten auf die Verspannung der Schichten zurückgeführt (vgl. dazu auch z. B. [28, 42]).

Das Auftreten von zwei Übergangstemperaturen deutet auf die Koexistenz zweier gleichzeitig existierender Phasen hin. Über die Koexistenz einer leitenden ferromagnetischen Phase und einer nicht-leitenden antiferromagnetischen Phase an verspannten Manganatschichten wird, z. B. in [290], berichtet (vgl. auch [28, 45, 291]).

Abhängigkeit der Magnetisierung von der Kalziumdotierung

In Abbildung 4.27 sind im Überblick SQUID-Magnetometer-Messungen an Schichten aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit Kalziumdotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ dargestellt. Teil (a) der Abbildung 4.27 zeigt Messungen der ferromagnetischen Hysterese bei einer Temperatur von 10 K . In Teil (b) der Abbildung ist die Messung des magnetischen Momentes der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Proben wurden bei einem Magnetfeld von 1 kOe abgekühlt.

Die Proben zeigen für alle Kalziumdotierungen unterhalb einer Übergangstemperatur ferromagnetisches Verhalten. Die Koerzitivfeldstärke verändert sich in Abhängigkeit vom Kalziumanteil der Manganatschichten. Sie ist monoton zunehmend mit steigendem x . Die Sättigungsmagnetisierung ist ebenfalls abhängig vom Kalziumanteil der Schicht und sinkt mit ansteigendem Anteil von $3,25 \mu_B$ bei 20%igem Kalziumanteil auf $0,78 \mu_B$ bei 50%igem Kalziumanteil. Da sich mit ansteigender Kalziumkonzentration der Anteil an Mn^{3+} -Ionen gegenüber den Mn^{4+} -Ionen erhöht, ist diese Abnahme zu erwarten.

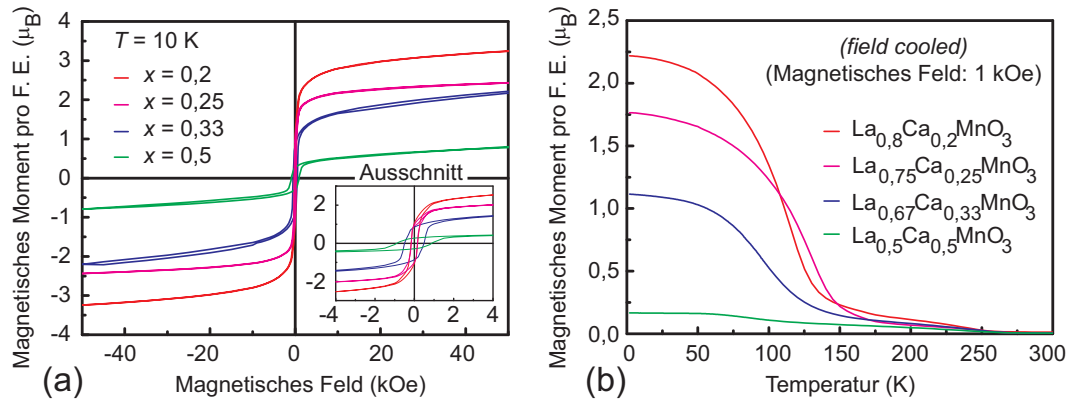


Abbildung 4.27: SQUID-Magnetometer-Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten mit Kalziumdotierungen zwischen $0,2 \leq x \leq 0,5$. (a) Messung der ferromagnetischen Hysterese bei einer Temperatur von $T = 10\text{ K}$. Der Einschub zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Messungen bei kleinen Magnetfeldern. (b) Messung des magnetischen Momentes der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem äußeren magnetischen Feld von 1 kOe.

Insgesamt sind die gemessenen Werte für die Sättigungsmagnetisierung niedriger als die theoretisch erwarteten. Mit steigendem Kalziumanteil nimmt die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten zu. Mögliche Ursache für die reduzierte Sättigungsmagnetisierung ist die durch das Substrat bedingte Verzerrung der Kristallstruktur des Manganats. Da mit steigendem Kalziumanteil auch die Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat zunimmt, sind die Ergebnisse konsistent. Die Werte für die gemessene und theoretisch berechnete Sättigungsmagnetisierung der Dünnschichten sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

In Teil (b) der Abbildung 4.27 ist der temperaturabhängige Übergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Verhalten zu erkennen. Die Temperaturen für den Phasenübergang T_C sind in Tabelle 4.4 für die einzelnen Kalziumdotierungen angegeben. Im Vergleich zu den T_C -Werten von unverspanntem Material sind diese reduziert. In den Messungen deutet sich für alle Kalziumkonzentrationen ein zweiter Phasenübergang bei Temperaturen zwischen 263 K und 277 K und damit die Koexistenz von zwei Phasen an (vgl. auch [292]).

Fazit der magnetischen Charakterisierung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Schicht zu einer Verspannung der gewachsenen Schichten führt. Neben der strukturellen Qualität der Schichten werden auch deren magnetische Eigenschaften beeinflusst. Die Messungen deuten darauf hin, dass die Verspannung zu einer Veränderung der Bindungswinkel zwischen Mangan und Sauerstoff und damit zur Veränderung der magnetischen Eigenschaften und zur Koexistenz von verschiedenen Phasen führt.

Da die Gitterfehlpassung mit steigendem Kalziumanteil größer wird, muss der Einfluss des Substrates bei der Interpretation der Auswirkung der Kalziumdotierung berücksichtigt werden. Bei niedrigen Kalziumkonzentrationen ist die Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat und damit die Auswirkung auf die Eigenschaften der Dünnschichten geringer. Dies zeigt sich u. a. darin, dass die Schicht mit einer Kalziumkonzentration von $x = 0,25$ den höchsten Wert für die Übergangstemperatur T_C aufweist und nicht, wie in unverspanntem Material erwartet, die Schicht mit einem Kalziumanteil von $x = 0,33$. Der Einfluss der Kalziumdotierung wird durch den Einfluss des Substrates teilweise überdeckt.

Daher muss beim möglichen Einsatz von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ als magnetische Funktionsschicht in Bauelementen der Einfluss auf die Eigenschaften durch die Gitterfehlpassung zur darunter liegenden Lage berücksichtigt werden. Insgesamt eignet sich (bei tiefen Temperaturen) das Material zum Einsatz in Mehrlagenbauelementen.

Van-der-Pauw-Messungen zur elektrischen Charakterisierung

Zur elektrischen Charakterisierung der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Dünnschichten wurden *Van-der-Pauw*-Messungen vorgenommen.²⁰ In Abbildung 4.28 sind beispielhaft die *Van-der-Pauw*-Messungen an der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht für verschiedene Magnetfelder zwischen $B = 0\text{ T}$ und $B = 8\text{ T}$ gezeigt.

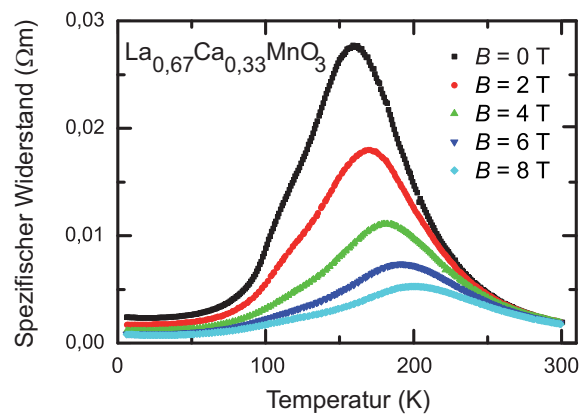


Abbildung 4.28: *Van-der-Pauw*-Messungen an einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht bei Magnetfeldern zwischen $B = 0\text{ T}$ und $B = 8\text{ T}$. Der maximale Schichtwiderstand ohne Magnetfeld tritt bei einer Temperatur von $T_{\text{max}} \approx 159\text{ K}$ auf.

Der elektrische Widerstand der Schicht ist bei tiefen Temperaturen niedrig, steigt bei mittleren Temperaturen auf ein Maximum an und sinkt für hohe Temperaturen wieder ab. Der Unterschied zwischen den Messungen bei verschiedenen Magnetfeldern ist am größten in der Umgebung des Maximalwertes T_{max} . Die Maxima der einzelnen Kurven verschieben sich mit ansteigendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen. Gleichzeitig nimmt der Maximalwert des elektrischen Schichtwiderstandes monoton ab. Der maximale Schichtwiderstand ohne angelegtes Magnetfeld tritt bei einer Temperatur von $T_{\text{max}} \approx 159\text{ K}$ auf.

Der geringe Widerstand bei tiefen Temperaturen begründet sich dadurch, dass die Probe bei diesen Temperaturen ferromagnetisch ist. Die parallele Ausrichtung der Spins der Manganionen begünstigt die elektrische Leitfähigkeit. Steigt die Temperatur, nimmt die parallele Ausrichtung der Spins ab und der elektrische Widerstand steigt an. Für hohe Temperaturen oberhalb der Übergangstemperatur zum paramagnetischen Zustand steigt die elektrische Leitfähigkeit trotz nicht ausgerichteter Spins durch thermische Prozesse an. Die größte Änderung des elektrischen Widerstands ergibt sich durch den magnetoresistiven Effekt, d. h. durch das Anlegen eines magnetischen Feldes, welches zur Ausrichtung der Mangan-Spins führt und darüber eine deutliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt. Dies macht sich insbesondere in der Umgebung der Übergangstemperatur T_C bemerkbar. Daher liegen die T_{max} -Werte in der Nähe der *Curie*-Temperatur [45].

²⁰Die Messungen wurden von Dirk Schulze Grachtrup vom Institut für Physik der Kondensierten Materie aus der Arbeitsgruppe um Professor Stefan Süllo der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Bei den Messungen der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten bei den anderen Kalziumkonzentrationen trat, bedingt durch größere elektrische Schichtwiderstände, stärkeres Rauschen auf. Die Schichten zeigten ähnliches Verhalten des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur bei insgesamt höheren Widerständen und mit zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Maxima (vgl. dazu auch [178, 229, 293]). Soweit möglich, wurde aus den Messungen die Temperatur des maximalen Schichtwiderstands extrahiert (vgl. Tabelle 4.4).²¹

Entsprechend der mittels SQUID-Magnetometer-Messungen ermittelten Werte für die Übergangstemperaturen T_C sind die Temperaturen T_{\max} gegenüber den für Einkristalle erwarteten Werten reduziert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass dies durch die Verspannung der Schichten durch das Substrat und damit die Veränderung der Mn-O-Mn-Bindungswinkel verursacht wird. Insbesondere bei hoher struktureller Qualität von Schichten, hervorgerufen durch den zweidimensionalen Wachstumsmodus, kann die Verspannung auch für große Schichtdicken aufrechterhalten werden (vgl. auch [45]).

Die Ergebnisse der Untersuchung werden durch die Analyse eines unter gleichen Bedingungen auf ein Substrat mit geringerer Gitterfehlانpassung ((110)- NdGaO_3) aufgewachsener $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht bekräftigt. Diese zeigte in der elektrischen Vermessung einen deutlich höheren Wert für $T_{\max} > 200$ K (vgl. dazu auch [178, 229, 293]).

Überblick über magnetische und elektrische Eigenschaften

In Tabelle 4.4 sind die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit Kalziumdotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ im Überblick zusammenfassend dargestellt.

	SQUID-Magnetometer		van-der-Pauw	
	M_{sat} (exp.)	M_{sat} (spin)	T_C	T_{\max}
	μ_B	μ_B	[K]	[K]
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	3,24	3,80	133	67
$\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$	2,45	3,75	150	
$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	2,22	3,67	117	159
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	0,78	3,50	121	106

Tabelle 4.4: Überblick über die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der unterschiedlich mit Kalzium dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten. Die Werte wurden mittels SQUID-Magnetometer und Van-der-Pauw-Messungen ermittelt. Aufgeführt sind die Sättigungsmagnetisierung und die Übergangstemperatur T_C . Außerdem ist, sofern diese bestimmbar war, die Temperatur T_{\max} beim Erreichen des maximalen Schichtwiderstandes angegeben.

²¹Die Van-der-Pauw-Messungen wurden als DC-Messungen durchgeführt. Die Ströme wurden in Abhängigkeit vom Schichtwiderstand zwischen 10 μA und 20 mA so eingestellt, dass bei möglichst gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemessen werden konnte (ohne Auswirkung der Eigenerwärmung der Probe auf die Messung) [194].

Angegeben sind in Tabelle 4.4 die über die SQUID-Magnetometer-Messungen bestimmten Werte für die Sättigungsmagnetisierung und die Übergangstemperatur T_C sowie die aus den *Van-der-Pauw*-Messungen ermittelte Temperatur beim Erreichen des maximalen Schichtwiderstands.

Die Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Schicht, welche sich mit zunehmendem Kalziumanteil vergrößert, beeinflusst neben den strukturellen Eigenschaften die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der mit gepulster Laserdeposition gewachsenen Schichten aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Dadurch wird die Auswirkung der Kalziumdotierung teilweise überdeckt.

Insgesamt eignen sich die $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten zum Einsatz in Mehrlagenbauelementen. Die Schichten haben bei tiefen Temperaturen eine elektrisch leitende ferromagnetische Phase. Die Übergangstemperaturen und die Sättigungsmagnetisierung sind im Vergleich zu den theoretisch zu erwartenden Werten von unverspanntem Material reduziert. Die Messungen deuten auf das teilweise Auftreten einer Phasenseparation hin.

4.2.3 MOKE²²-Messungen

Für die Verwendung von Manganatdünnschichten in nanostrukturierten oxidischen Bauelementen ist eine Untersuchung der Struktur der magnetischen Domänen im Nanometerbereich erforderlich. Deshalb habe ich im Rahmen dieser Arbeit *Magneto-optische Kerr-Effekt*-(MOKE-)Messungen an den Manganatdünnschichten durchgeführt.²³

Im Folgenden ist zunächst die Herstellung, Charakterisierung und Strukturierung der Manganatschichten beschrieben.²⁴ Anschließend werden die MOKE-Messungen vorgestellt.²⁵ Dabei wird zunächst auf die Wachstumsparameter, die Deposition und die Charakterisierung der Dünnschichten sowie auf deren Strukturierung eingegangen. Anschließend werden der Aufbau des MOKE-Messstandes sowie die durchgeführten Verbesserungen und Erweiterungen beschrieben. Dann werden die MOKE-Untersuchungen an den Manganatschichten vorgestellt. Teile des Abschnittes sind im Abschlussbericht [294] veröffentlicht.

4.2.3.1 Herstellung, Charakterisierung und Strukturierung der Proben

Die magnetischen Dünnschichten mit Schichtdicken zwischen 4 nm und 500 nm wurden mittels der Methode der gepulsten Laserdeposition gewachsen und strukturell mittels *in-situ* RHEED-Messungen, Röntgenbeugung und Rasterkraftmikroskopiemessungen charakterisiert sowie fotolithografisch strukturiert.

Herstellung

Als Target kam ein polykristallines Target zum Einsatz (vgl. Abschnitt 3.1.2). An der Kristalloberfläche einheitlich TiO_2 -terminiertes und atomar glattes (001)- SrTiO_3 wurde als Substratmaterial verwendet (vgl. Abschnitt 3.2.1).

²²Magneto-optischer *Kerr*-Effekt

²³Die Messungen fanden im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am GREYC-(*Groupe de Recherche en Informatique, Image, Automatique et Instrumentation de Caen*) laboratoire am ENSICAEN (*École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen*) in Frankreich, gefördert durch die ESF (*European Science Foundation*), im Rahmen des Wissenschaftsprogramms THIOX (*Thin Films for Novel Oxide Devices*) statt.

²⁴Die Schichten wurden im Rahmen dieser Arbeit am *Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik* der *Technischen Universität Braunschweig* aufgewachsen.

²⁵Die MOKE-Messungen habe ich in Frankreich am GREYC durchgeführt.

Als Wachstumsparameter für die Laserdeposition wurden die folgenden Parameter eingesetzt (vgl. auch Abschnitt 4.2.1): eine Laserenergiedichte auf dem Target von $E_T \approx 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, eine Substrattemperatur von $T \approx 800^\circ\text{C}$ und ein Sauerstoffhintergrunddruck im Rezipienten von $P(\text{O}_2) \approx 6 \text{ Pa}$.

Strukturelle Charakterisierung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung beispielhaft an der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht mit der größten Schichtdicke von 500 nm dargestellt. Für die Schicht wurden mit einer Frequenz von 3 Hz 16.400 Laserpulse in Intervallen ablatiert.

Abbildung 4.29 zeigt die Untersuchung der Intensität des direkt gespiegelten Strahls während des Wachstums der Schicht. Dabei sind in Teil (a) der Abbildung 4.29 die ersten drei gewachsenen Intervalle von jeweils 50 Laserpulsen inklusive einer nachfolgenden Pause von 120 s dargestellt. RHEED-Intensitätsoszillationen, die zweidimensionales Lagenwachstum anzeigen, sind deutlich zu erkennen. Die Oszillationsperiode ergibt sich zu $12,5 \pm 0,5$ Laserpulsen.

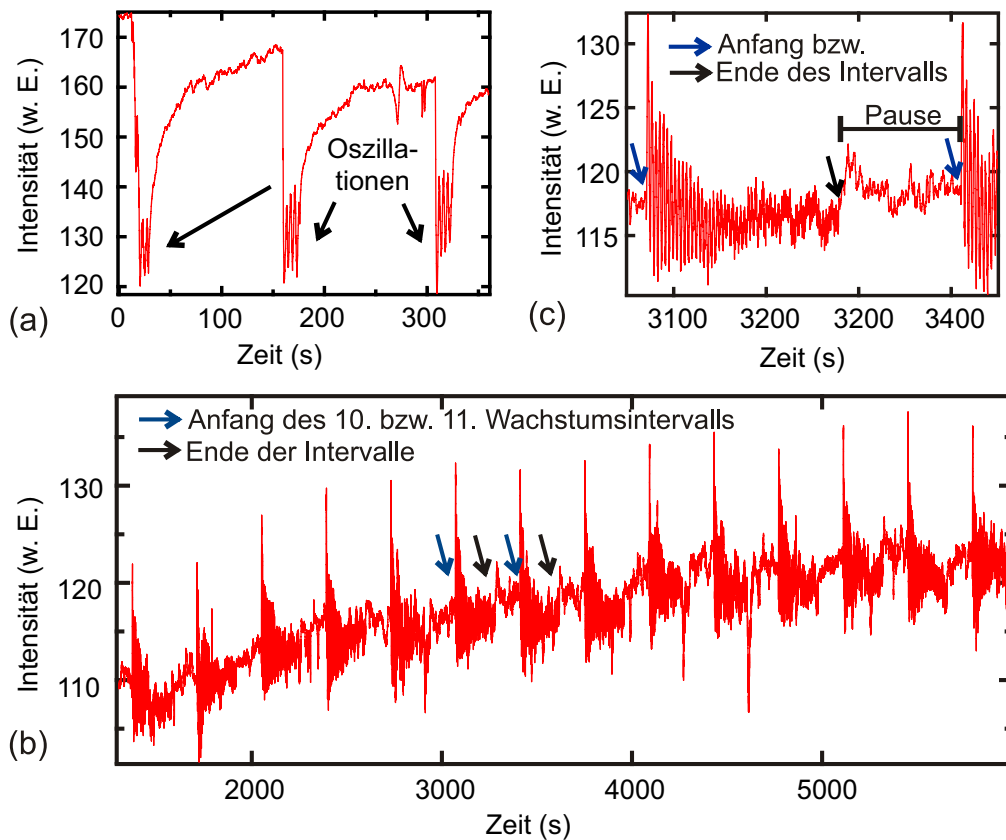


Abbildung 4.29: Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes während des Wachstums der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht mit der größten Schichtdicke von 500 nm (MOKE#5). (a) Intensitätsoszillationen während der ersten drei gewachsenen Intervalle mit jeweils 50 Laserpulsen. (b) Intensitätsverlauf während des Wachstums der Intervalle 5 bis 18 mit jeweils 625 Laserpulsen. (c) Intensitätsoszillationen während des Wachstums des 10. Intervalls.

Der übrige Anteil der Schicht (MOKE#5) wurde in 26 Intervallen von jeweils 625 Laserpulsen, unterbrochen durch Pausen mit einer Dauer von 120 s, aufgebracht. Abbildung 4.29 (b) zeigt die RHEED-Intensität der Intervalle 5 bis 18 sowie vergrößert in Teil 4.29 (c) das 10.

Intervall. RHEED-Intensitätsoszillationen, hervorgerufen durch den Modus des zweidimensionalen Lagenwachstums, sind deutlich zu erkennen. Am Ende des Intervalls zeigt der Verlauf der RHEED-Intensität zweidimensionales Stufenwachstum.

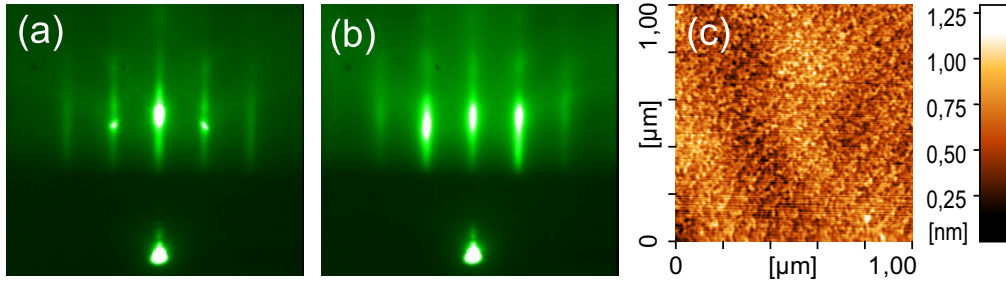


Abbildung 4.30: RHEED-Bilder vom Anfang und vom Ende der 500 nm dicken $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht (a) nach 50 Laserpulsen und (b) nach 16.400 Laserpulsen. (c) Zugehöriges *ex-situ* AFM-Bild der Schicht.

Abbildung 4.30 (a) und (b) zeigen RHEED-Beugungsbilder, aufgenommen während des Wachstums der Schicht MOKE#5. Aufnahme (a) wurde zu Anfang des Wachstums nach 50 Laserpulsen und Aufnahme (b) am Ende des Wachstums nach 16.400 Laserpulsen (≈ 500 nm) gespeichert.

Das RHEED-Beugungsbild zu Beginn des Wachstums entspricht einer glatten Oberfläche. Ein Streifenmuster sowie schmale Reflexe des *Laue*-Kreises sind deutlich zu erkennen. Zum Ende des Wachstums der Schicht sind die Reflexe verlängert, das Streifenmuster bleibt erhalten, was insgesamt auf eine sehr gute Oberflächenqualität bei etwas erhöhter Rauigkeit hindeutet. Die AFM-Aufnahme der Oberfläche (vgl. Abb. 4.30 (c)) bestätigt die sehr gute strukturelle Schichtqualität. Nach Abschluss des Wachstumsprozesses weist die Oberfläche Terrassen mit einer leicht körnigen Struktur auf.

Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die gewachsenen Schichten inklusive der Angabe zu den nominellen Schichtdicken und den aus AFM-Untersuchungen bestimmten RMS-Rauigkeiten.

Schicht	RMS-Rauigkeit	Schichtdicke
MOKE#1	0,16 nm	4,7 nm
MOKE#2	0,16 nm	20 nm
MOKE#3	0,12 nm	40 nm
MOKE#4	0,16 nm	100 nm
MOKE#5	0,14 nm	500 nm

Tabelle 4.5: Überblick über die für die MOKE-Untersuchungen hergestellten Proben. Die Schichten wurden in Intervallen mit folgenden Depositionsparametern aufgebracht: einer Laserenergiedichte von $E_T \approx 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, einer Substrattemperatur von $T \approx 800$ °C und einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) \approx 6$ Pa.

Insgesamt eignen sich die Dünnschichten für MOKE-Untersuchungen. Die Messungen zur strukturellen Charakterisierung haben eine sehr gute Schichtqualität ergeben. In den Röntgenmessungen ist einkristallines Wachstum frei von Fremdphasen zu erkennen. RHEED-

Oszillationen, die zu Beginn des Wachstums aller Schichten zu beobachten waren, zeigen zweidimensionales Wachstum. Die gute Qualität von Schicht und Oberfläche wird durch *in-situ* RHEED-Beugungsbilder und Rasterkraftmikroskopieaufnahmen bekräftigt.

Strukturierung

Die Dünnschichten wurden unter Verwendung von optischer Lithografie und Argon-Ionen-Ätzen subtraktiv strukturiert. Zur Strukturübertragung wird eine vom GREYC hergestellte Chrom-Maske verwendet. Jede Dünnschicht erhielt 16 Brücken mit Breiten zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ und $400\text{ }\mu\text{m}$ sowie Orientierungen von 0° , 45° bzw. 90° . An jede der Brücken wurden in einem Umkehrlack-Prozess zehn *Ohmsche* Kontakte angebracht. Abbildung 4.31 zeigt als Beispiel die Fotografie einer mit obiger Maske strukturierten $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht inklusive der aufgetragenen Kontakte.

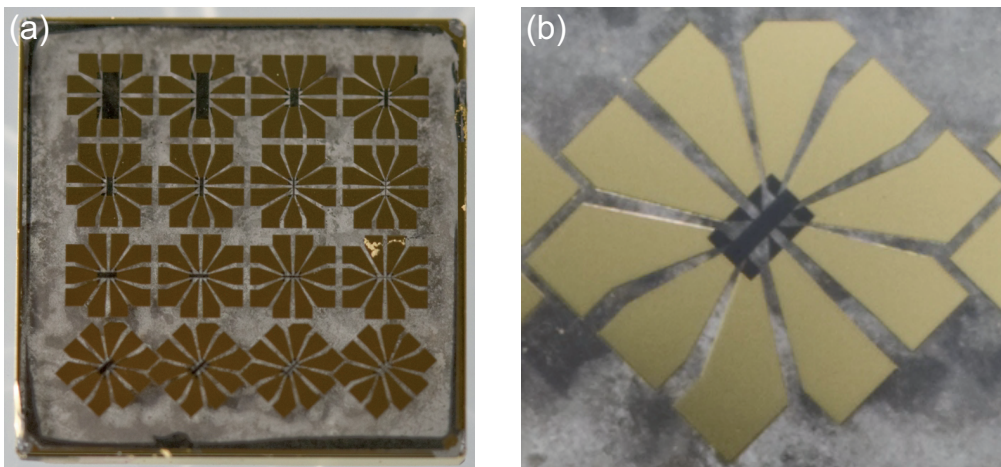


Abbildung 4.31: (a) Fotografie einer strukturierten und mit Kontakten versehenen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht. (b) Vergrößerte Aufnahme der um 45° gedrehten $100\text{-}\mu\text{m}$ -Brücke. Transparente Bereiche entsprechen dem Substratmaterial, schwarze Bereiche den $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Brücken und die goldenen Bereiche den Kontakten.

4.2.3.2 Verbesserung und Weiterentwicklung des MOKE-Messstandes

Ausgangspunkt meiner Arbeiten war ein MOKE-Aufbau, der geeignet ist, um Messungen an $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schichten durchzuführen (vgl. [167]), d. h. MOKE-Messungen bei Raumtemperatur in relativ niedrigen Magnetfeldern von bis zu 100 Oe waren möglich. Für MOKE-Messungen an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schichten sind niedrigere Temperaturen und wesentlich höhere Magnetfelder erforderlich.

Temperaturabhängige SQUID-Messungen an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schichten zeigen ferromagnetisches Verhalten.²⁶ Übergangstemperatur und Magnetisierung sind reduziert im Vergleich zu Einkristallen. Außerdem sind neben tiefen Temperaturen zwischen 10 K und 70 K deutlich höhere Magnetfelder notwendig, um das Schichtmaterial zur Sättigung zu bringen.

Daher wurde zur Untersuchung der Struktur der ferromagnetischen Domänen der Dünnschichten aus $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ der MOKE-Messstand umgebaut und angepasst. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wurde ein Kryostat in den Versuchsaufbau integriert.

²⁶vgl. z. B. auch Abbildung 4.26 auf Seite 160

Um genügend hohe Magnetfelder für die Sättigung der Proben zu erreichen, wurden größere Spulen mit Eisenkern eingebaut. Außerdem wurde die Elektrizitätsversorgung erneuert, sowie eine Wasserkühlung zum Ausgleich der erhöhten Wärmeentwicklung eingebaut. Durch die neuen Komponenten wurde eine komplett neue Anordnung des MOKE-Aufbaus notwendig.

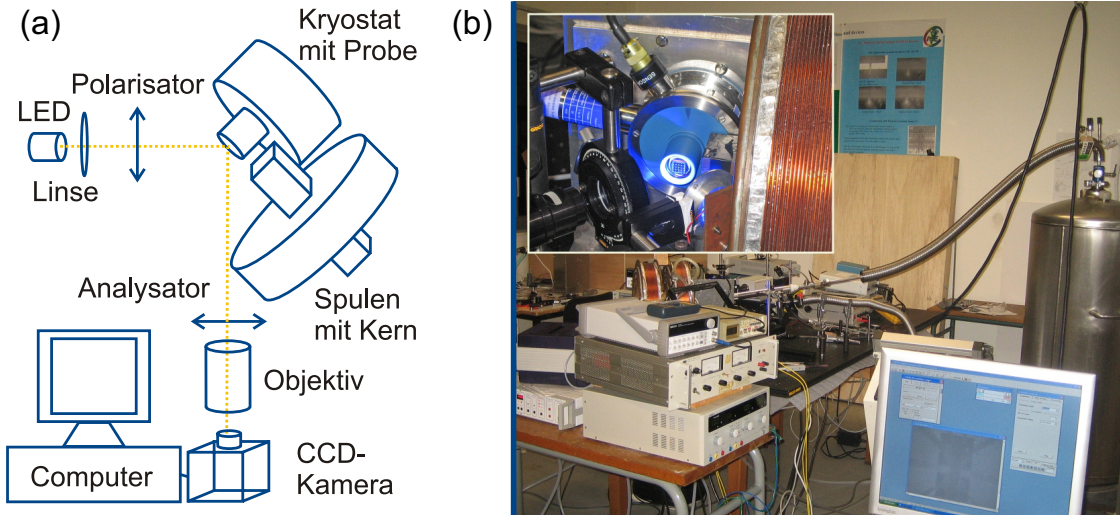


Abbildung 4.32: (a) Schematische Anordnung des neuen MOKE-Aufbaus. (b) Fotografie des neuen MOKE-Aufbaus. Der Einschub zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Bereichs um den Kryostaten (mit eingebauter Probe).

Abbildung 4.32 (a) zeigt die schematische Anordnung des neuen Aufbaus des MOKE-Messstandes. Die Probe ist in einem kleinen Kryostaten der Firma *Oxford Instruments* montiert. Blaues Licht der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ einer Hochenergie-Leuchtdiode (LED)²⁷ der Firma *Luxeon* wird über eine Linse durch einen Analysator unter einem Winkel von $\theta_0 = 45^\circ$ auf die Probe eingestrahlt und fokussiert. Das von der Probe reflektierte Licht durchstrahlt einen Polarisator, wird durch ein Objektiv auf eine 24-bit-CCD-Kamera (*Hamamatsu 48886-8x*) fokussiert und über einen PC mittels der Software *HiPic* ausgewertet und gespeichert. Polarisator und Analysator stammen von der Firma *Melles Griot* und schwächen Licht beim Durchstrahlen mit Wellenlängen zwischen 215 nm und 2300 nm höchstens um 83 % ab.

Das Magnetfeld wird über eine Spule mit Eisenkern (vgl. Abb. 4.32 (b)), die zur Wärmeabführung mit Wasser gekühlt wird, erzeugt. Mit dem neuen Aufbau ist es möglich, über einen Strom von bis zu 20 A ein Feld an der Probe mit einer magnetischen Feldstärke von bis zu 90 mT zu generieren. Dabei wird die Größe des Magnetfeldes auch durch den durch die Anordnung der optischen Komponenten vorgegebenen Abstand von Probe und Spulenmitte begrenzt.

Während meines Aufenthaltes am GREYC habe ich den Kryostaten in den MOKE-Messstand integriert und in Betrieb genommen. Mit flüssigem Stickstoff oder Helium ist die Durchführung der MOKE-Bildgebung bis zu Temperaturen von 80 K bzw. 10 K möglich.²⁸

²⁷ *light-emitting diode*

²⁸ Anmerkung: Da bei tiefen Temperaturen das Fenster des Kryostaten beschlug, musste während der kompletten Messung der Kryostat mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert werden. Um die zusätzlichen Schwingungen zu dämpfen und MOKE-Bildgebung zu ermöglichen, wurden ein neuer Kamerahalter konstruiert und die Komponenten auf dem optischen Tisch zusätzlich befestigt. Dies brachte nochmals eine deutliche Verbes-

4.2.3.3 MOKE-Untersuchungen

Im folgenden Abschnitt sind die MOKE-Untersuchungen an Manganatschichten beschrieben. Zunächst wird mittels Messungen an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten²⁹ bei Raumtemperatur die Funktionsfähigkeit des neuen Aufbaus nachgewiesen. Außerdem werden Messungen an diesen Dünnschichten zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Domänenbewegung durchgeführt. Danach wird an diesen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten die Funktionsfähigkeit des Messaufbaus bei tiefen Temperaturen demonstriert. Abschließend werden erste MOKE-Messungen an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten bei tiefen Temperaturen präsentiert.

Bildaufnahme

Eine spezielle Anordnung des einfallenden Lichts kann zur Visualisierung der ferromagnetischen Domänen der Manganatdünnschichten verwendet werden. Das Funktionsprinzip der Visualisierung mittels des MOKE ist im Anhang C.3.3 beschrieben. Für ausführlichere Informationen sei an dieser Stelle auf [167] verwiesen.

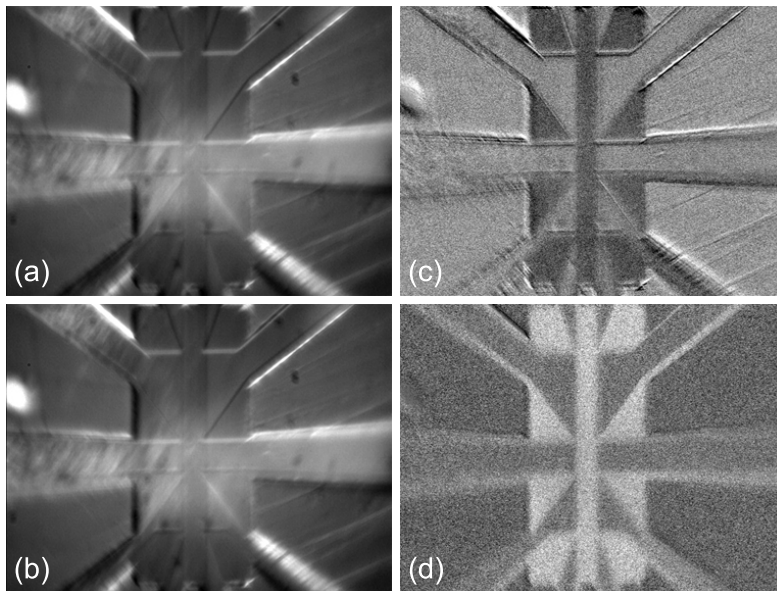


Abbildung 4.33: Erste MOKE-Messungen an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten zur Demonstration der Funktionsfähigkeit des neuen Aufbaus. (a) und (b) Bilder, aufgenommen mit der CCD-Kamera von der gesättigten Probe bei entgegengesetzten Magnetfeldern. (c) MOKE-Bild als Quotient der Bilder (a) und (b). (d) MOKE-Bild bei entgegengesetzter Richtung der Änderung des Magnetfeldes.

In Abbildung 4.33 sind erste MOKE-Messungen, aufgenommen mit dem neuen Messaufbau bei Raumtemperatur an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten, gezeigt. Für die Messung waren Polarisator und Analysator so eingestellt, dass nur s-polarisiertes bzw. p-polarisiertes Licht passieren konnte.³⁰

serung der Bildqualität.

²⁹Die Lanthanstrontiummanganat-Schichten wurden von Laurence Méchin am GREYC hergestellt.

³⁰Anzumerken ist, dass wenn Analysator und Polarisator komplett gegeneinander gekreuzt sind, kein Kontrast in den ferromagnetischen Bereichen der Probe messbar ist. Um maximalen Kontrast, hervorgerufen durch MOKE, zu erreichen, müssen Analysator und Polarisator zusätzlich um einen Winkel gegeneinander verstellt werden. Die Messungen an unserem Aufbau haben ergeben, dass ein optimaler Bereich für diesen Winkel existiert. Der Kontrast, hervorgerufen durch den MOKE, steigt mit Vergrößerung des Winkels zunächst an,

Die Bilder in Abbildung 4.33 (a) und (b) wurden bei entgegengesetzten Magnetfeldern aufgenommen, die ausreichend groß waren, um die Schicht bis zur Sättigung zu magnetisieren. In Abbildung 4.33 (c) ist der Quotient der Bilder aus 4.33 (a) und (b) gezeigt. Der Kontrast, hervorgerufen durch die Magnetisierung, zwischen den Goldkontakten und dem Substrat auf der einen Seite und dem $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ auf der anderen Seite ist deutlich zu erkennen. Zwischen den Goldkontakten und dem Substrat sind, wie zu erwarten, keine Kontrastunterschiede wahrzunehmen. Abbildung 4.33 (d) zeigt das MOKE-Bild bei entgegengesetztem Wechsel des Magnetfeldes.³¹

Zeitabhängige Domänenbewegung

Für die Verwendung von Manganat-Schichten in Sensoren ist die Zeitskala der Veränderung der magnetischen Domänen wichtig. Die Änderung der Magnetisierung der Probe sollte nur vom angelegten Magnetfeld abhängig sein, instantan erfolgen und stabil bleiben.

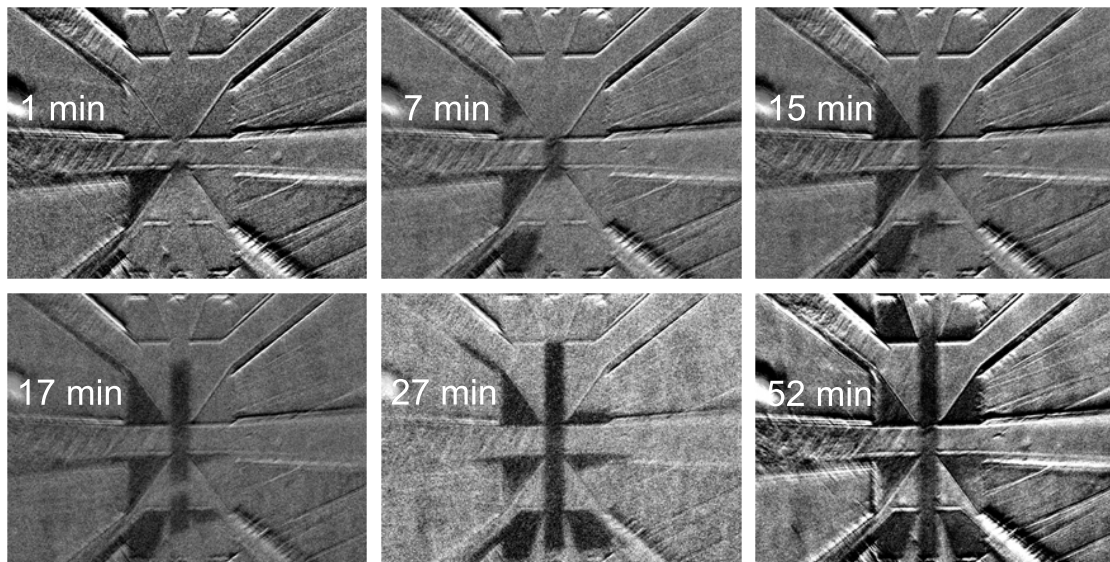


Abbildung 4.34: MOKE-Messungen an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten bei Raumtemperatur zur Untersuchung des zeitlichen Verhaltens der Domänen. Nach der Magnetisierung der Probe wurde die Richtung des Magnetfeldes umgekehrt und während der Messungen auf einem der Koerzitivfeldstärke äquivalenten Wert konstant gehalten. Die Zeit, die nach der Richtungsänderung des Magnetfeldes verstrichen ist, ist an den Aufnahmen markiert.

Zur Untersuchung des Sachverhaltes wurden MOKE-Messungen bei Raumtemperatur an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten durchgeführt. Dazu wurde die Probe zunächst komplett magnetisiert und ein Referenzbild aufgenommen. Anschließend wurde die Richtung des magnetischen Feldes umgekehrt und ein Magnetfeld der Stärke $H \approx H_c$ angelegt. Schließlich wurde alle ein bis zwei Minuten ein Bild aufgenommen und zur Erzeugung des MOKE-Bildes durch das Referenzbild dividiert.

bleibt anschließend konstant und fällt schließlich wieder ab. Als optimal hat sich ein Winkel von ca. drei Grad herausgestellt. Diese Einstellung wurde für die weiteren MOKE-Messungen verwendet.

³¹Die Unterscheidung zwischen den Bereichen des Substrates, der Dünnschicht und den Goldkontakten kann der Abbildung 4.31 entnommen werden.

Abbildung 4.34 zeigt MOKE-Bilder nachdem die Magnetfeldrichtung umgedreht wurde, aufgenommen nach 1, 7, 15, 17, 27 und 52 Minuten. Es ist deutlich zu erkennen, dass unter den vorherrschenden Bedingungen die Umkehrung der Domänen langsam in der Zeitskala von mehreren zehn Minuten erfolgt. Weiterhin wird deutlich, dass die Umkehrung der Magnetisierung durch das Entstehen von neuen Domänen und die Ausbreitung von vorhandenen erfolgt. Innerhalb der Brücke beginnt die Umkehr der Magnetisierung in der Mitte. Der Effekt muss für die Verwendung von $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ in Sensoren weiter untersucht werden.³²

Erste Messungen bei tiefen Temperaturen

Die Erprobung des MOKE-Aufbaus bei tiefen Temperaturen wurde an vicinalen Dünnschichten aus $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ durchgeführt (vgl. Abb. 4.35 (a) -(d)).

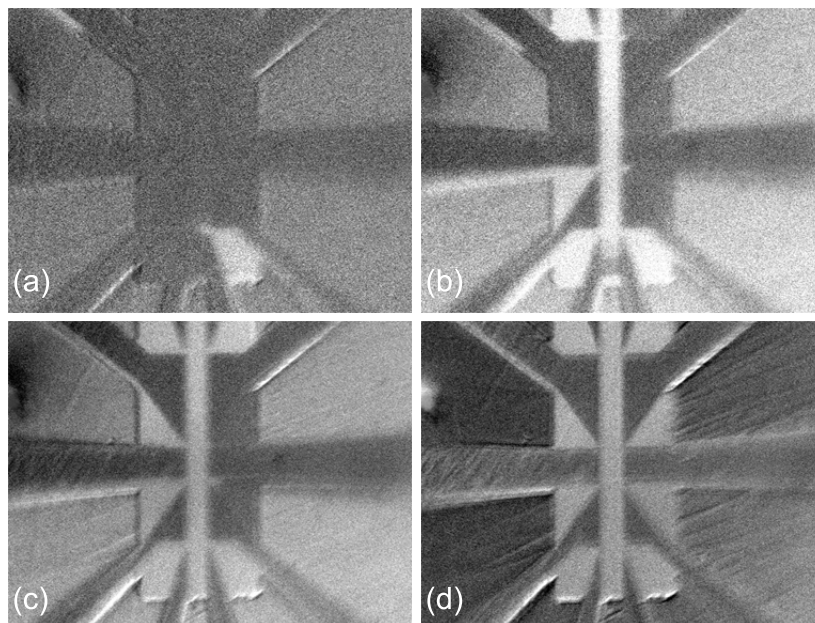


Abbildung 4.35: MOKE-Messungen an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten bei einer Temperatur von 15 K. Das Magnetfeld wurde von (a) nach (d) erhöht.

Für die Bildaufnahme wurde die Schicht zunächst komplett magnetisiert. Anschließend wurde die Feldrichtung umgekehrt und schrittweise vergrößert. Die MOKE-Bilder in Abbildung 4.35 wurden während der Erhöhung des Magnetfeldes, beginnend mit (a), aufgenommen.

In den $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Bereichen ist ein Kontrast, hervorgerufen durch den MOKE, deutlich zu erkennen. Die Umkehrung der Magnetisierung beginnt in der rechten unteren Ecke der Probe (vgl. Abb. 4.35(a)), breitet sich über die linke untere Ecke und die Brücke (vgl. Abb. 4.35(b)) weiter bis hin zur oberen rechten Ecke aus (vgl. Abb. 4.35(c)) und endet schließlich auf der rechten Seite der Probe (vgl. Abb. 4.35(d)).

Drei wichtige Unterschiede zu den Messungen bei Raumtemperatur sind, wie erwartet, bei den Messungen bei tiefen Temperaturen (z. B. 15 K) zu beobachten: Erstens ist der Kontrast, hervorgerufen durch den MOKE, signifikant größer, zweitens ist die Koerzitivfeldstärke

³²Insbesondere der Einfluss der Umgebungsbedingungen muss analysiert werden, da der Effekt bei tiefen Temperaturen in unseren Messungen nicht zu beobachten war.

H_c ca. um den Faktor 10 erhöht und drittens ist die Zeitskala für die Domänenveränderung verschieden. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Änderung der Magnetisierung direkt im Anschluss an das Anlegen des Magnetfeldes und bleibt in diesen Bereichen der Probe für mehrere zehn Minuten konstant. Eine weitere Änderung der Magnetisierung ist nur durch eine Erhöhung des angelegten Magnetfeldes möglich.

Erste Messungen an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$

Die MOKE-Messungen an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ sind um ein Vielfaches schwieriger als entsprechende Messungen an $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten. Zum einen sind tiefere Temperaturen und höhere Magnetfelder erforderlich, zum anderen ist die *Kerr*-Rotation, und damit der Kontrast in den MOKE-Bildern, um den Faktor 10 kleiner [295].

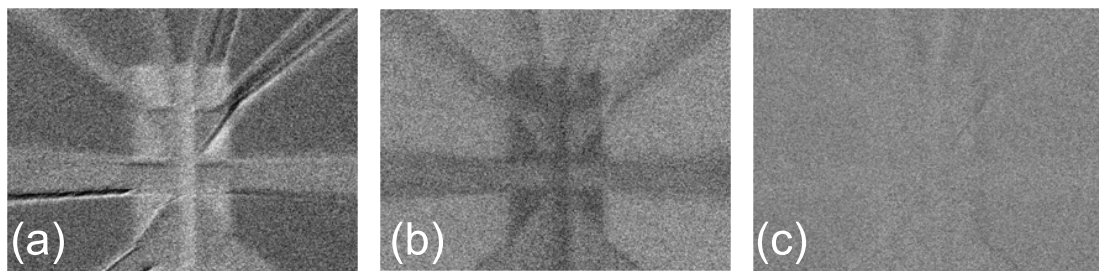


Abbildung 4.36: MOKE-Messungen an einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht (MOKE#5), aufgenommen bei einer Temperatur von 40 K. In den MOKE-Bildern (a) und (b) sind die magnetisierten ferromagnetischen Gebiete bei entgegengesetzter Magnetfeldrichtung deutlich zu erkennen. Bild (c) zeigt zum Vergleich den Quotienten aus zwei Bildern, aufgenommen beim gleichen Magnetfeld, mit einer magnetischen Flussdichte von $B = 25 \text{ mT}$.

Während meines Aufenthaltes in Frankreich habe ich eine Vielzahl an MOKE-Messungen an verschiedenen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Proben durchgeführt. Schließlich ist es gelungen, erstmals MOKE-Messungen an unseren $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten durchzuführen (vgl. Abb. 4.36). Der MOKE-Kontrast ist erkennbar, aber für detaillierte Untersuchungen zu gering.

4.2.3.4 Zusammenfassung und Ausblick der MOKE-Messungen

Zur Durchführung von MOKE-Messungen wurden fünf $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten mit Dicken zwischen 4 nm und 500 nm mittels gepulster Laserdeposition gewachsen, strukturell charakterisiert sowie fotolithografisch strukturiert.

Während meines Forschungsaufenthaltes am GREYC in Frankreich habe ich den MOKE-Messtand umgebaut und erweitert und an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten erfolgreich getestet. Die Aufnahme von MOKE-Bildern ist bis hinunter zu Temperaturen von 10 K bei Magnetfeldern mit einer Flussdichte von bis zu $B = 90 \text{ mT}$ möglich. Weiterhin habe ich erste MOKE-Bilder an einer 500 nm dicken $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht erfolgreich aufgenommen.

Für systematische Untersuchungen muss der MOKE-Aufbau weiter verbessert werden. Insbesondere müssen der MOKE-Kontrast und die Auflösung der Bilder, z. B. durch die Verwendung einer anderen Lichtquelle bzw. eines anderen Objektivs, deutlich erhöht werden. Dann wären MOKE-Messungen an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten in einer Qualität möglich, um eine detaillierte Untersuchung der Struktur der magnetischen Domänen durchzuführen.

4.3 Wachstum von multiferroischen Supergittern

Dieser Abschnitt behandelt die Untersuchung des Wachstums multiferroischer Materialien. Das Kennzeichen multiferroischer Materialien ist das Auftreten mehrerer ferroischer Eigenschaften in derselben Phase. Neben dem besseren grundlegenden Verständnis der Mechanismen der Multiferroizität bietet die Kopplung mehrerer ferroischer Eigenschaften einen weiteren Freiheitsgrad in Hinblick auf die Entwicklung von Bauelementen (vgl. [11]).

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Wachstum magneto-elektrischer multiferroischer Materialien untersucht, die aus zwei einphasigen ferroischen Materialien, einem ferromagnetischen und einem ferroelektrischen, bestehen. Diese werden in einer Heterostruktur, dem Supergitter, kombiniert. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Multilagenstruktur sind stark von der Wachstumsqualität der einzelnen Lagen sowie der Qualität der Grenzflächen abhängig. Dem Wachstumsprozess kommt daher eine hohe Bedeutung in Hinblick auf die praktische Anwendung zu.

In den nachfolgenden Abschnitten des Kapitels werden die Untersuchungen zum Wachstum vorgestellt. Zunächst wird das Wachstum der einzelnen Lagen aus *ferroelektrischem Bariumtitanat* bzw. *ferromagnetischem Lanthankalziummanganat* vorgestellt. Anschließend wird auf das Wachstum der *multiferroischen Supergitter* und die Untersuchung des Einflusses der Bariumtitanatschichtdicke auf die Eigenschaften eingegangen. Beim Wachstum der Supergitter kommt der neu entwickelte Targetwechsler (vgl. Abschnitt 2.1.6) zum Einsatz. Das Kapitel schließt mit einer *Zusammenfassung*.

4.3.1 Ferroelektrisches Bariumtitanat

Im Folgenden sind die Untersuchungen des Wachstums an BaTiO_3 -Dünnschichten beschrieben. Zunächst wird auf die Optimierung der Wachstumsparameter eingegangen. Anschließend werden die Untersuchungen in Hinblick auf den Einsatz in Multilagenstrukturen vorgestellt.

4.3.1.1 Optimierung des Schichtwachstums

In der Literatur finden sich Anhaltspunkte für Parameter zum Wachstum von BaTiO_3 -Dünnschichten (vgl. z. B. [84, 296–299]). Diese Parameter variieren und die Angaben sind ungenau. Diese sind daher nur ansatzweise übertragbar, da sie vom Aufbau der jeweiligen Beschichtungsanlage abhängig sind. Die Anlagen unterscheiden sich zum Teil deutlich, z. B. im Abstand zwischen Target und Substrat sowie in der Art der Einströmung des Sauerstoffs, der Art der Substratheizung sowie der Temperaturbestimmung und der Bestimmung der Laserenergiedichte auf der Targetoberfläche.

Die Optimierung der Targetherstellung und der Vorbehandlung der Substratoberflächen ist in Kapitel 3 beschrieben. Zur Eingrenzung des Parameterbereichs für die Deposition wird daher zunächst in Testversuchen die Ausdehnung der Plasmakeule bei unterschiedlichen Werten für den Sauerstoffhintergrunddruck und der Laserenergiedichte auf der Targetoberfläche betrachtet.

In Abbildung 4.37 ist beispielhaft eine Fotografie der Plasmakeule während der Ablation eines Bariumtitanattargets gezeigt. Die Untersuchung der Plasmakeule wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Substrate wurden Glasscheiben verwendet. Die Laserenergiedichte

und der Sauerstoffhintergrunddruck sowie deren Wechselwirkung beeinflussen die räumliche Ausdehnung der Plasmakeule. Zusätzlich kann die Ausdehnung der Plasmakeule über die auf der Glasscheibe durch die Beschichtungen vorhandenen Interferenzringe abgeschätzt werden.

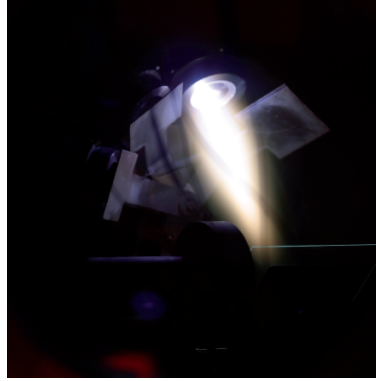


Abbildung 4.37: Fotografie einer Plasmakeule während der Ablation eines Bariumtitanattargets

Aus den optischen Untersuchungen der Ausdehnung der Plasmakeule ergeben sich unter Berücksichtigung der Angaben aus der Literatur folgende Parameter als Ausgangswerte für die Deposition von Bariumtitanatdünnschichten: eine Laserenergiedichte von $E_T = 1100 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, ein Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 5 \text{ Pa}$ und eine Wachstumstemperatur von 800°C .

In Abbildung 4.38 (a) - (c) sind rasterkraft- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer mit obigen Parametern gewachsenen Dünnschicht sowie ein RHEED-Beugungsbild nach Abschluss des Wachstums dargestellt. Die Schicht wurde in Intervallen aufgebracht. Insgesamt wurden 1374 Laserpulse ablatiert. Die Pause zwischen den Intervallen betrug mindestens 15 s. Das RHEED-Beugungsbild zeigt ein klares Durchstrahlungsmuster, was auf inselartiges Wachstum hindeutet. Die Inseln sind auch auf den Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zu erkennen. Ihre Größe beträgt ca. 30 nm. Außerdem sind auf den Aufnahmen Droplets und Anteile von Fremdphasen zu erkennen. Insgesamt ist die Schichtqualität nicht ausreichend.

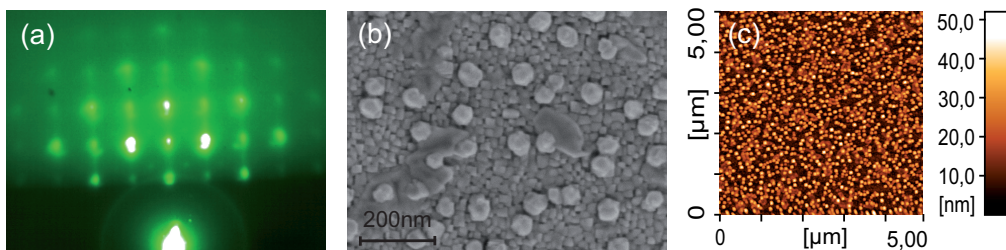


Abbildung 4.38: (a) RHEED-Beugungsbild, (b) REM-Aufnahme und (c) AFM-Aufnahme eines mit einer Laserenergiedichte von $E_T = 1100 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 5 \text{ Pa}$ und einer Wachstumstemperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ auf SrTiO_3 -gewachsenen BaTiO_3 -Dünnschicht

In Hinblick auf das Wachstum von Mehrlagenbauelementen wurden die Parameter Laserenergiedichte auf der Targetoberfläche sowie Höhe des Sauerstoffhintergrunddruckes zwischen $1100 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} \leq E_T \leq 2000 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ bzw. $4 \text{ Pa} \leq P(\text{O}_2) \leq 40 \text{ Pa}$ variiert. Die beste Schichtqualität ergab sich dabei bei folgenden Parametern: $E_T = 1450 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ und $P(\text{O}_2) = 9,5 \text{ Pa}$ (vgl. dazu auch [173, 175, 300, 301]).

In Abbildung 4.39 sind Untersuchungen mit Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Elektronen- und Röntgenbeugung einer mit obigen Parametern bei einer Wachstumstemperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ auf (100)-SrTiO₃ gewachsener BaTiO₃-Schicht gezeigt. Die Schicht wurde in Intervallen mit insgesamt 1160 Laserpulsen aufgebracht. Die Pause zwischen den Intervallen betrug mindestens 15 s. Die RHEED-Aufnahme 4.39 (a)), aufgenommen nach 60 ablatierten Laserpulsen, zeigt ein aus Streifen bestehendes Beugungsmuster. Zu diesem Zeitpunkt des Wachstums ist die Oberfläche sehr eben, mit geringer Abweichung von der Zweidimensionalität. Betrachtet man ein RHEED-Beugungsbild (vgl. Abb. 4.39 (b)), aufgenommen nach Abschluss des Depositionsprozesses, zeigt sich die Anordnung der Reflexe gemäß einem Durchstrahlmuster. In vertikaler Ausrichtung sind die Reflexe jedoch zu Säulen verbunden. Dies bedeutet eine Oberfläche hoher Qualität mit Abweichungen von der Zweidimensionalität. Die Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (vgl. Abb. 4.39 (d), (e) und (f)) bestätigen dies. Für größere Schichtdicken ist die Beweglichkeit der Einheiten an der Oberfläche nicht ausreichend. Die Unebenheiten vergrößern sich und der zweidimensionale Wachstumsmodus bekommt dreidimensionale Anteile - es bilden sich Inseln.

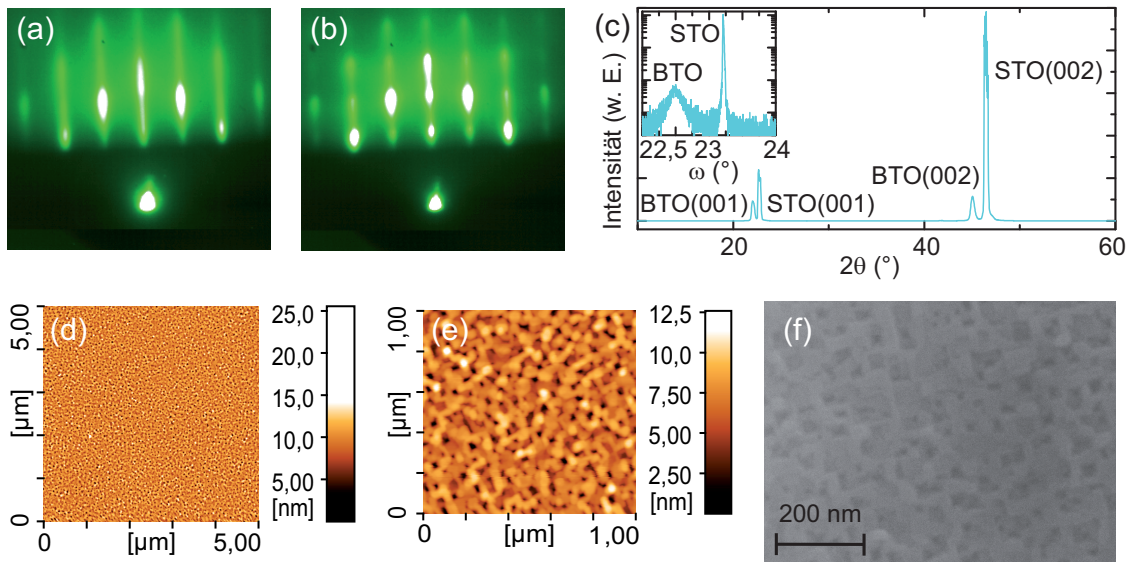


Abbildung 4.39: RHEED-Beugungsbilder (a) zu Beginn des Wachstums und (b) nach Abschluss des Wachstums nach 60 bzw. 1160 ablatierten Laserpulsen. (c) θ - 2θ -XRD-Messungen der Schicht. Im Einschub ist ein ω -Scan des (002)-Reflexes dargestellt. (d) und (e) AFM-Aufnahmen in verschiedener Auflösung sowie (f) REM-Aufnahme der Schicht. Die Schicht wurde in Intervallen auf SrTiO₃ mit folgenden Parametern aufgewachsen: einer Laserenergiedichte von $E_T = 1450 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, einem Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 9,5 \text{ Pa}$ und einer Wachstumstemperatur von $T = 800^\circ\text{C}$.

Insgesamt ist die strukturelle Qualität der unter obigen Bedingungen gewachsenen Bariumtitanatschichten gut. Betrachtet man nach Abschluss des Depositionsprozesses die RHEED-Aufnahmen bei Rotation um die c -Achse, zeigt sich die vierzählige Kristallsymmetrie. Jeweils nach einer Drehung um einen Winkel von 45° ergibt sich ein symmetrisches Beugungsmuster, das sich jeweils alle 90° wiederholt. Die RMS-Rauigkeit liegt bei einem Wert von $3,6 \text{ nm}$. *Droplets* und Fremdphasen sind nicht vorhanden. Die Röntgenmessungen (vgl. Abb. 4.39 (c)) zeigen die sehr gute kristalline Qualität der Schichten. Im θ - 2θ - Scan sind neben den Substratreflexen nur die (001)-Reflexe des Bariumtitanats vorhanden. Der ω -Scan zeigt für den (002)-Reflex eine Halbwertsbreite von $\approx 0,15^\circ$.

4.3.1.2 Untersuchungen zum Einsatz in Mehrlagenbauelementen

Für den Einsatz von Bariumtitanat beim Wachstum von Supergittern, bestehend aus dünnen Lagen unterschiedlichen Materials, sind insbesondere die Wachstumsqualität in den ersten Monolagen sowie das Relaxationsverhalten, also die Reorganisation der Materialeinheiten an der Oberfläche, entscheidend.

Unter obigen Wachstumsbedingungen ist die strukturelle Qualität in den ersten Monolagen sehr gut (vgl. Abb. 4.39 (a)). Das Relaxationsverhalten der Oberfläche ergibt sich aus der Betrachtung des Verlaufs der RHEED-Intensität. In Abbildung 4.40 sind Untersuchungen der RHEED-Intensität während des Wachstums einer BaTiO_3 -Dünnschicht gezeigt. Abbildung 4.40 (b) und (c) zeigen den Verlauf der Intensität des (0,0)-Reflexes zu Beginn des Wachstums (nach 3 Intervallen) bzw. zum Ende des Wachstums (nach 41 Intervallen).

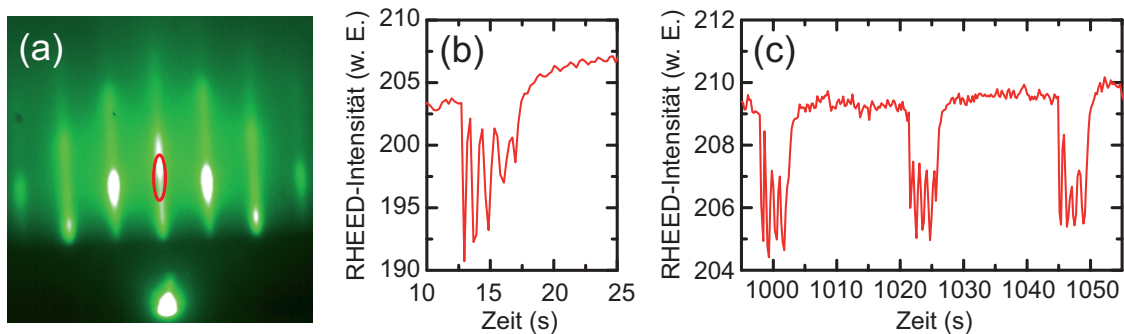


Abbildung 4.40: Untersuchungen der RHEED-Intensität einer BaTiO_3 -Dünnschicht. (a) RHEED-Beugungsbild vor Beginn des Wachstums eines Intervalls; die Position, an dem die RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes aufgenommen wurde, ist mittels einer rot gefärbten Ellipse markiert. (b) und (c) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes zu Beginn und zum Ende des Wachstums der Schicht.

Vor Beginn des jeweiligen Intervalls verläuft die RHEED-Intensität annähernd konstant. Mit Beginn der Deposition sinkt die RHEED-Intensität ab und beginnt zu oszillieren. Nach Abschluss der Deposition des Intervalls steigt die RHEED-Intensität wieder auf den ursprünglichen Wert an. Der Anstieg der Intensität nach Abschluss der Ablation des Intervalls, und damit die Relaxationsprozesse an der Oberfläche haben eine Dauer von deutlich < 5 s. Bei einer Laserwiederholfrequenz von 5 Hz ergibt sich im Mittel aus den Intensitätsoszillationen ein Wert von $5,5 \pm 0,5$ Laserpulsen pro abgeschiedener Monolage. Die Oszillationen und die Erholung der Intensität sind bis zum Ende des Depositionsprozesses zu beobachten. Der Betrag der Intensitätsänderung nach Abschluss der Deposition der jeweiligen Intervalle nimmt mit zunehmender Wachstumsdauer ca. um den Faktor drei ab, d. h. der Anteil an dreidimensionalem Wachstum nimmt gegenüber dem zweidimensionalen Wachstum zu.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass bei geeigneten Parametern dünne einkristalline Lagen aus BaTiO_3 im zweidimensionalen Wachstumsmodus epitaktisch aufgewachsen werden können. Beim Multilagenwachstum ist über RHEED-Intensitätsoszillationen eine Kontrolle der Schichtdicke und der Grenzflächenqualität möglich (vgl. z. B. [300, 301]).³³ Die für das Wachstum gefundenen Parameter sind für den Einsatz im Multilagenwachstum geeignet.

³³Darüber hinaus ist es möglich, Bariumtitanat-Schichten auf Neodymgallat-Substraten (deren Oberfläche parallel zu den 110-Ebenen ist) epitaktisch aufzuwachsen. Die Gitterkonstanten dieser Substrate sind mit 0,386 nm vergleichbar mit denen von Lanthankalziummanganat (in geeigneter Dotierung). Zu Beginn des Wachstums sind RHEED-Intensitätsoszillationen auf dieser Unterlage zu beobachten (vgl. z. B. [175, 300]).

4.3.2 Ferromagnetisches Lanthankalziummanganat

Die Untersuchungen des Wachstums von Lanthankalziummanganat sind ausführlich in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die Verbindung $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ ist mit den von uns gefundenen Wachstumsparametern in sehr guter kristalliner Qualität auf SrTiO_3 zweidimensional aufwuchsbar. Zu Beginn des Wachstums wächst das Material im Modus des zweidimensionalen Lagenwachstums auf. Dabei sind RHEED-Intensitätssoszillationen zu beobachten, die zur Kontrolle der Schichtdicke der einzelnen Lagen in den Supergittern benutzt werden können.³⁴ Somit ist eine Kontrolle der Schichtdicke und Grenzflächenqualität beim Multilagenwachstum möglich.

4.3.3 Multiferroische Supergitter

In den nächsten Abschnitten werden Untersuchungen zum Wachstum von multiferroischen Supergittern aus ferroelektrischem BaTiO_3 und ferromagnetischem $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ vorgestellt. Zunächst wird auf die *Wachstumsparameter* sowie die *Charakterisierung des Wachstums* eingegangen. Anschließend wird der *Einfluss der Schichtdicke des Bariumtitanats* auf die Eigenschaften der Supergitter untersucht.

4.3.3.1 Wachstumsparameter

Als Substratmaterial wird einkristallines, atomar glattes und an der Oberfläche nach Vorbehandlung einheitlich TiO_2 -terminiertes (100)- SrTiO_3 eingesetzt. Die Targets sind stöchiometrisch und bestehen aus gesintertem polykristallinem Bariumtitanat bzw. $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ mit Dichten von jeweils $\geq 85\%$ in Bezug auf die Dichte von einkristallinem Material. Die Depositionsparameter sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

	$E_T \left(\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} \right)$	$P(\text{O}_2) \text{ (Pa)}$	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	$f \text{ (Hz)}$
$\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	1800	6	800	2
BaTiO_3	1450	9,5	800	5

Tabelle 4.6: Überblick über die Depositionsparameter für die multiferroischen Supergitter aus alternierenden $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ - und BaTiO_3 -Lagen

Für das Wachstum der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lagen werden folgende Parameter verwendet: eine Laserenergiedichte von $E_T = 1800 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, ein Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 6 \text{ Pa}$ und eine Laserpulsfrequenz von 2 Hz. Für das Wachstum der BaTiO_3 -Lagen werden folgende Parameter eingesetzt: eine Laserenergiedichte von $E_T = 1450 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$, ein Sauerstoffhintergrunddruck von $P(\text{O}_2) = 9,5 \text{ Pa}$ und eine Laserpulsfrequenz von 5 Hz. Die Wachstumstemperatur beträgt $T = 800^\circ\text{C}$. Die Pause zwischen den einzelnen Lagen, welche zur Relaxation der Oberfläche dient, beträgt mindestens zwei Minuten.

³⁴Die RHEED-Intensitätssoszillationen sind zu Beginn des Wachstums auch auf anderen Unterlagen zu beobachten (vgl. z. B. [178, 229]).

Zur Herstellung der Supergitter werden alternierend Lagen aus ferroelektrischem Bariumtitanat und ferromagnetischem Lanthankalziummanganat aufgewachsen. Das Wachstum der Supergitter wird mit einer Lage Lanthankalziummanganat begonnen und endet mit einer Lage Lanthankalziummanganat. Die Dicke der Lagen aus Lanthankalziummanganat wird in allen gewachsenen Supergittern nominell auf den Wert von fünf Einheitszellen festgelegt. Durch die geringe Schichtdicke ist die Lanthankalziummanganatlage zwar ferromagnetisch, aber elektrisch isolierend, was notwendige Voraussetzung für das Entstehen von Ferroelektrizität in der Bariumtitanatlage ist [11].

Für die Untersuchungen wird sowohl die Dicke der Bariumtitanatlage als auch die Dicke des Supergitters variiert. Über die Anzahl der ablatierten Laserpulse wird die Dicke der Bariumtitanatlagen je nach Bedarf auf 4 bis 16 Monolagen eingestellt. Die Dicke der Supergitter wird zwischen 9 und 97 Einheiten aus LCMO/BTO variiert. Dies entspricht einer maximalen Dicke der Supergitter von ca. $0,8 \mu\text{m}$.

4.3.3.2 Charakterisierung des Wachstums

In den folgenden beiden Abschnitten wird die strukturelle Charakterisierung des Wachstums der Supergitter vorgestellt. Zunächst wird die Veränderung der Oberfläche während des Wachstums der verschiedenen Lagen untersucht. Dabei kommt insbesondere die Methode des *in-situ*-RHEED zum Einsatz. Anschließend wird auf die strukturelle Qualität der Supergitter eingegangen.

Untersuchungen der Oberfläche der einzelnen Lagen

In Abbildung 4.41 sind beispielhaft Messungen zur Untersuchung der Veränderung der Oberfläche innerhalb der einzelnen Lagen während des Wachstums eines Supergitters dargestellt. Das Supergitter besteht aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ mit einer Dicke von nominell fünf Einheitszellen und BaTiO_3 mit einer Dicke von nominell zehn Einheitszellen. Teil (a) - (d) sowie Teil (e) - (f) der Abbildung zeigen *in-situ* RHEED-Aufnahmen während des Wachstums der vierten Lage $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ bzw. der vierten Lage BaTiO_3 .

Während des Wachstums der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lage ist die Wachstumsqualität sehr gut. Die RHEED-Aufnahme vor Beginn des Wachstums der Lage (vgl. Abb. 4.41 (a)) zeigt ein Beugungsmuster bestehend aus vertikalen Querstreifen. Ansatzweise sind die Reflexe der nullten *Laue*-Zone zu erkennen. Dies repräsentiert eine glatte zweidimensionale Oberfläche mit geringen Unebenheiten. Die Qualität der Oberfläche bleibt während des Wachstums der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lage konstant sehr gut. Dies ist an den RHEED-Beugungsbildern nach 15 ablatierten Laserpulsen (vgl. Abb. 4.41 (b)), nach 33 ablatierten Laserpulsen (vgl. Abb. 4.41 (c)) und nach Abschluss der Lage (vgl. Abb. 4.41 (d)) zu erkennen.

Die Qualität der BaTiO_3 -Lage ist ebenfalls sehr gut, aber im Vergleich zur Qualität der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lage etwas geringer. Die RHEED-Aufnahme vor Beginn des Wachstums der Lage (vgl. Abb. 4.41 (e)) zeigt das Beugungsmuster einer glatten zweidimensionalen Oberfläche bestehend aus vertikalen Querstreifen (*Streaks*) inklusive der Reflexe der nullten *Laue*-Zone. Während des Wachstums der Lage (vgl. Abb. 4.41 (f)) sinkt die Intensität der RHEED-Reflexe ab, steigt aber direkt nach Abschluss der Lage wieder deutlich an (vgl. Abb. 4.41 (g)). In dem Beugungsmuster deutet sich eine Erhöhung der Unebenheiten der Oberfläche an, da sich auf den äußeren *Streaks* die Reflexe des Durchstrahlmusters zu zeigen beginnen. Das

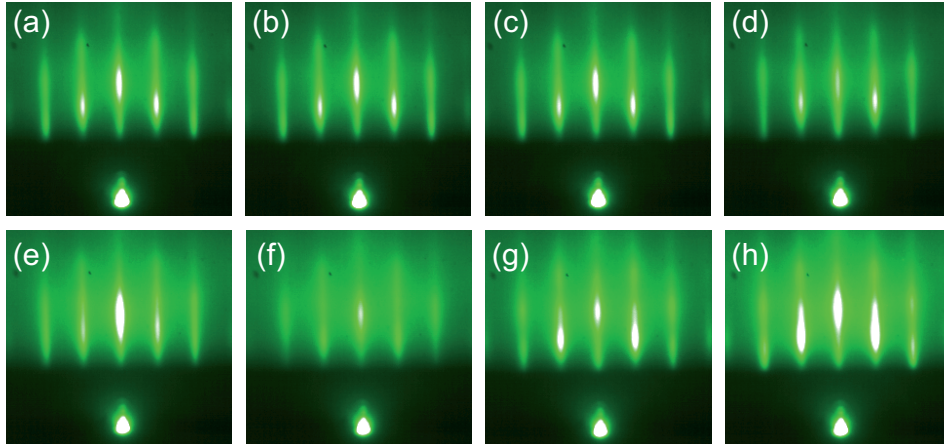


Abbildung 4.41: RHEED-Beugungsbilder, aufgenommen während des Wachstums von Supergittern bestehend aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (jeweils 70 Laserpulse) und BaTiO_3 (jeweils 55 Laserpulse). RHEED-Aufnahmen während des Wachstums der 4. $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lage: (a) vor Beginn der Lage, (b) nach 15 Laserpulsen, (c) nach 33 Laserpulsen und (d) nach Abschluss der Lage. RHEED-Aufnahmen während des Wachstums der 4. BaTiO_3 -Lage: (e) vor Beginn der Lage, (f) nach 5 Laserpulsen, (g) 3 s nach Abschluss der Lage und (h) ca. 75 s nach Abschluss der Lage.

Beugungsmuster bleibt nach Ablationsstopp erhalten (vgl. Abb. 4.41 (h)). Eine komplette Erholung der Oberfläche durch Relaxationseffekte findet nicht statt. Im Vergleich mit dem Beugungsmuster der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lage sind die Reflexe der *Laue*-Zone verbreitert (siehe auch [302]).

Abbildung 4.42 zeigt *in-situ* RHEED-Untersuchungen in Hinblick auf die Entwicklung der Oberflächenbeschaffenheit in Abhängigkeit von der Gesamtdicke des Supergitters sowie der Dicke der einzelnen Bariumtitanatlagen. Das Supergitter besteht aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 . Die $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lagen bestehen nominell aus 5 Einheitszellen. In Teil (a) bis (d) sind RHEED-Aufnahmen nach der 1., 5., 12. und 26. Lage $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ dargestellt. Die Dicke der BaTiO_3 -Lage beträgt nominell 10 Einheitszellen. Teil (e) und (f) zeigen RHEED-Aufnahmen nach der 26. $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lage. Die Dicke der BaTiO_3 -Lage beträgt nominell 4 bzw. 16 Einheitszellen.

Die Oberflächenqualität bleibt während des Wachstums des Supergitters sehr gut. Das RHEED-Beugungsbild, aufgenommen im Anschluss an das Wachstum der ersten Lage aus $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, zeigt das Beugungsmuster einer zweidimensionalen Oberfläche (vgl. Abb. 4.42 (a)). Die Reflexe der *Laue*-Zone sind deutlich ausgebildet. *Kikuchi*-Linien sind vorhanden. Mit steigender Anzahl an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lagen verlängern sich die Reflexe in vertikaler Richtung (vgl. Abb. 4.42 (b) und (c)), aber selbst nach der 26. Lage ist in der RHEED-Aufnahme das Beugungsmuster einer glatten Oberfläche zu erkennen (vgl. Abb. 4.42 (d)).³⁵

Auch für unterschiedliche Lagendicken des Bariumtitanats ist die Oberflächenqualität des Supergitters sehr gut. Die RHEED-Bilder von Supergittern mit verschiedenen Dicken der Bariumtitanatlagen (vgl. Abb. 4.42 (d) bis (e), aufgenommen nach Abschluss des Wachstums der 26. $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lage, zeigen ein Beugungsmuster bestehend aus vertikalen Querstreifen inklusive der Reflexe der nullten *Laue*-Zone und damit eine glatte Oberfläche.

³⁵Die Betrachtung der RHEED-Aufnahmen nach Abschluss der Bariumtitanat-Lagen zeigt ein vergleichbares Ergebnis. Die Qualität der Bariumtitanatlage ist strukturell etwas schlechter im Vergleich zur Qualität der Lanthankalziummanganat-Lage, bleibt aber über die Schichtdicke des Supergitters gut (vgl. [178, 302]).

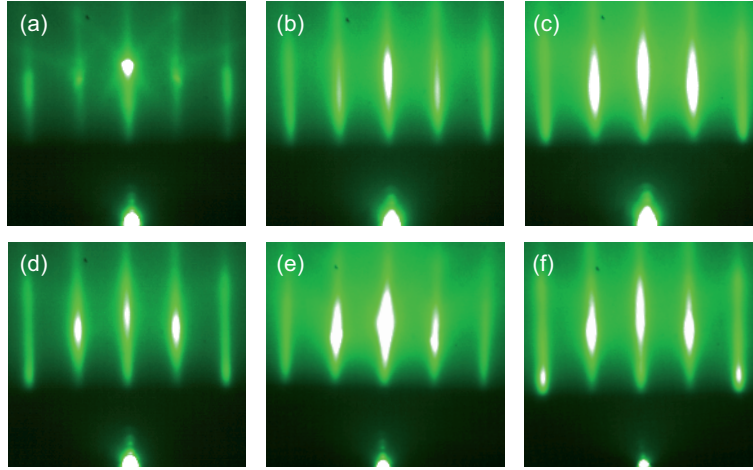


Abbildung 4.42: RHEED-Beugungsbilder aufgenommen während des Wachstums von Supergittern bestehend aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LCMO) und BaTiO_3 (BTO). RHEED-Aufnahmen nach der Deposition (a) der 1. LCMO-Lage, (b) der 5. LCMO-Lage, (c) der 12. LCMO-Lage sowie (d) - (f) der 26. LCMO-Lage. Für die LCMO-Lage wurden 70 Laserpulse ablatiert. Die BTO-Lagen wurden in (a)-(d) mit 55 Laserpulsen, in (e) mit 22 Laserpulsen und (f) mit 88 Laserpulsen aufgebracht.

Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Supergitter

Abbildung 4.43 zeigt beispielhaft für die strukturelle Charakterisierung der Supergitter aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 RHEED- und AFM-Messungen.

Teil (a) der Abbildung 4.43 zeigt das RHEED-Beugungsbild eines Strontiumtitanatsubstrates. Die Reflexe des nullten *Laue*-Kreises sind klar ausgebildet. Diese weisen eine Ausdehnung in vertikaler Richtung auf. Außerdem sind *Kikuchi*-Linien vorhanden. Die (0,1)- und (0,-1)-Reflexe sind aufgrund der zu den an der Substratoberfläche vorhandenen Terrassen senkrecht einfallenden Elektronen aufgespalten. In Teil (b) und (c) der Abbildung 4.43 ist der Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes während des Wachstums der ersten Lage $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ sowie das RHEED-Beugungsbild nach Abschluss des Wachstums des ersten Intervalls dargestellt. Vor Beginn der Ablation von Material verläuft die RHEED-Intensität auf einem konstanten Niveau und beginnt mit Beginn der Ablation zu oszillieren. Die Oszillationen in der gezeigten Abbildung entsprechen einer Lagendicke von ca. 5,5 aufgewachsenen Einheitszellen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$.

Der gezackte Verlauf der Oszillationen sowie der Anstieg in der RHEED-Intensität deuten auf Relaxationseffekte auf der Oberfläche hin (vgl. Abb. 4.43 (b)). Die Unordnung an der Oberfläche, hervorgerufen durch das Wachstum der unvollständigen Lage, wird durch Umordnungsprozesse an der Oberfläche teilweise ausgeglichen. In den höheren Lagen des Supergitters ist eine Abnahme der Oszillationsamplitude und eine Zunahme der Relaxationseffekte und damit eine Verschiebung der Wachstumsart vom zweidimensionalen Lagen- zum zweidimensionalen Stufenwachstum zu beobachten.³⁶

Die *in-situ* RHEED-Aufnahme nach Abschluss der Deposition der ersten Lage des Materials $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ zeigt ein Beugungsmuster bestehend aus den Reflexen des *Laue*-Kreises,

³⁶ Anmerkung: Während des Wachstums der Bariumtitanat-Lagen sind teilweise Oszillationen zu beobachten. Diese Oszillationen sind geringer ausgeprägt als bei Lanthankalziummanganat.

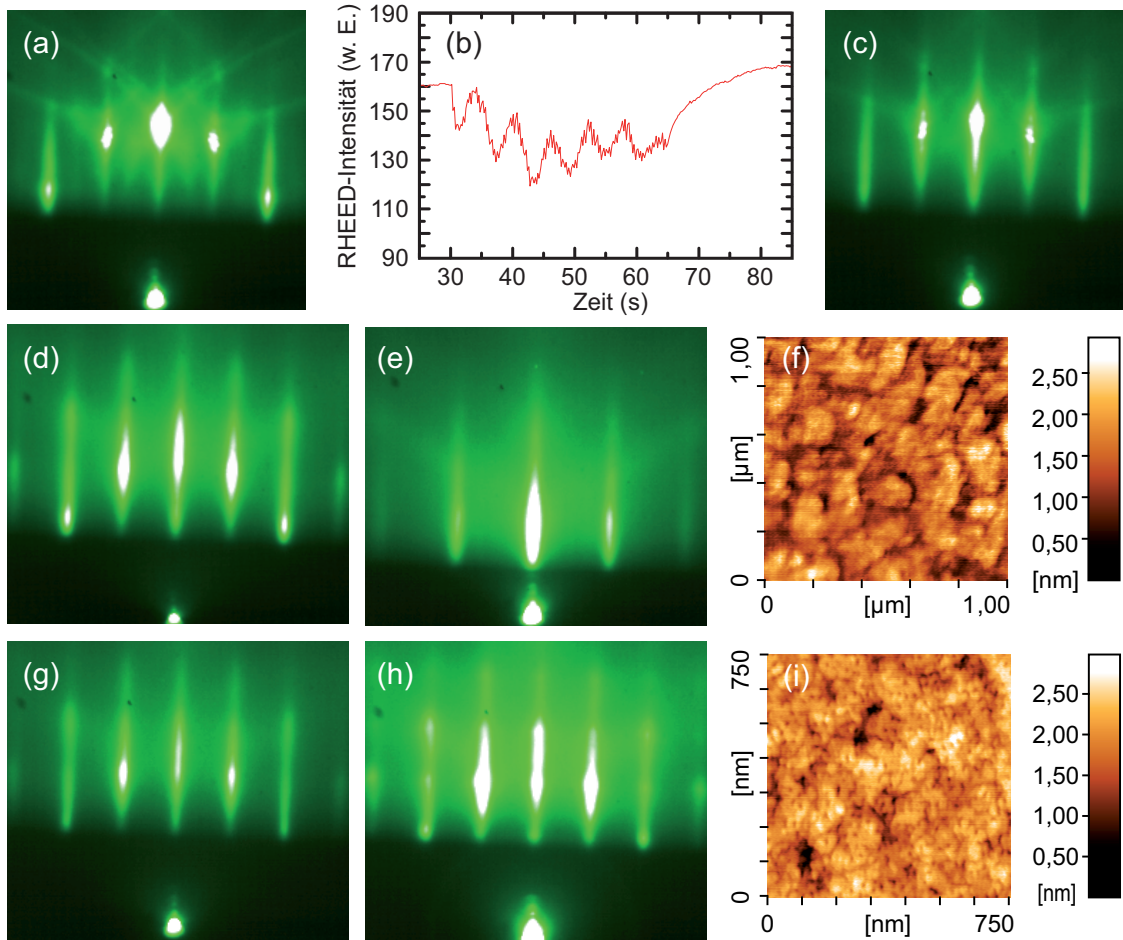


Abbildung 4.43: RHEED- und AFM-Untersuchungen an multiferroischen Supergittern bestehend aus sich wiederholenden Multilagen aus 88 Laserpulsen BaTiO_3 und 70 Laserpulsen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$, (a) RHEED-Beugungsbild des SrTiO_3 -Substrates vor Beginn des Wachstums des $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Intervalls und (b) Verlauf der RHEED-Intensität des (0,0)-Reflexes während des Wachstums des Intervalls. (c) RHEED-Aufnahme nach Abschluss des Wachstums des ersten Intervalls. (d) RHEED-Aufnahme nach Abschluss des Wachstums der 25. Multilage und (e) RHEED-Aufnahme um $\approx 45^\circ$ in der Ebene gedreht sowie (f) AFM-Aufnahme der Oberfläche. (g) RHEED-Aufnahme während des Wachstums eines Supergitters nach der 50. Multilage und (h) der 97. Multilage. (i) AFM-Aufnahme der Oberfläche nach Abschluss der 97. Multilage

die zu vertikalen Querstreifen verlängert sind. Die Aufspaltung der (0,1)- und (0,-1)-Reflexe deutet auf das Vorhandensein von Terrassen an der Oberfläche hin. Insgesamt zeigt das Beugungsmuster eine glatte Oberfläche an.

Das Wachstum der Lagen der Supergitter ist einkristallin und orientiert. Betrachtet man nach Abschluss des Depositionsprozesses die RHEED-Aufnahmen bei Rotation um die c -Achse, zeigt sich entsprechend der vierzähligen Kristallsymmetrie nach einer Drehung um 45° ein symmetrisches Beugungsmuster aus vertikalen Streifen. Bei einer Drehung um 90° wiederholt sich jeweils dasselbe Beugungsmuster (vgl. Abb. 4.43 (d) und (e)). In Abb. 4.43 (f) ist die AFM-Aufnahme der Oberfläche eines Supergitters nach Abschluss der 25. Multilage gezeigt.

Die *in-situ* RHEED-Beobachtung der Supergitter zeigt bis hin zu sehr hohen Schichtdicken eine Oberfläche hoher Qualität. In der RHEED-Aufnahme des Supergitters nach Ab-

schluss der 50. Lage $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ ist ein Beugungsmuster bestehend aus vertikalen Streifen zu erkennen (vgl. Abb. 4.43 (g)). Auch nach 101 alternierenden Lagen aus BaTiO_3 und $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ ist die Oberfläche des Supergitters sehr glatt mit geringen dreidimensionalen Abweichungen.

Die RHEED-Aufnahme der Oberfläche des Supergitters nach Abschluss der 98. Lage $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ zeigt ebenfalls ein aus Längsstreifen bestehendes Beugungsmuster (vgl. Abb. 4.43 (h)). An den Rändern des Bildes sind die Reflexe gemäß einem Durchstrahlmuster angeordnet, aber in vertikaler Richtung verbunden. Dies deutet darauf hin, dass bei dieser Schichtdicke die Beweglichkeit der Einheiten an der Oberfläche nicht mehr ausreichend für überwiegend zweidimensionales Wachstum ist. Die Anteile des dreidimensionalen Wachstums nehmen zu. Das Material wächst anteilig im Modus des *Multilagenwachstums* auf. Die Rasterkraftmikroskopieaufnahme nach Abschluss der 195 alternierenden Lagen aus $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 bestätigt dies (vgl. Abb. 4.43 (i)). Die Oberfläche weist trotz der hohen Dicke des Supergitters eine RMS-Rauigkeit von weniger als einem Nanometer auf ($\approx 0,35 \text{ nm}$).

In Abbildung 4.44 sind Untersuchungen zu den Gitterparametern der Supergitter gezeigt. Es sind beispielhaft Untersuchungen zur Gitterkonstante außerhalb der Ebene sowie zur relativen Veränderung der Gitterkonstanten innerhalb der Ebene an einem Supergitter aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ mit einer nominellen Dicke von fünf Einheitszellen und BaTiO_3 mit einer nominellen Dicke von 16 Einheitszellen dargestellt (vgl. z. B. auch [302]).

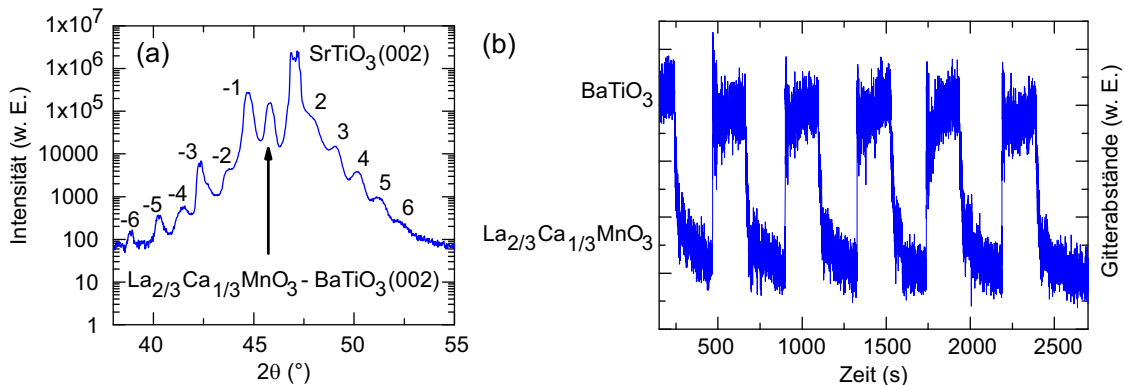


Abbildung 4.44: Untersuchungen der Gitterparameter eines Supergitters, bestehend aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ mit einer nominellen Dicke von fünf Einheitszellen und BaTiO_3 mit einer nominellen Dicke von 16 Einheitszellen. (a) θ - 2θ -XRD-Messungen des (002)-Reflexes eines Supergitters aus 12 Doppellagen. Der Substrat- und der Schichtpeak sowie Satellitenreflexe bis hin zur 6. Ordnung sind klar zu erkennen. (b) *In-situ* RHEED-Messungen zur Untersuchung der Gitterparameter innerhalb der Ebene. Dargestellt ist die Veränderung zwischen der 15. und 20. Doppellage eines Supergitters, bestehend aus 25 Doppellagen.

Teil (a) der Abbildung 4.44 zeigt eine θ - 2θ -XRD-Messung eines Supergitters bestehend 13 Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und 12 Lagen BaTiO_3 . In der Messung sind der (002)-Reflex des SrTiO_3 -Substrates, der Reflex des Supergitters und Satellitenreflexe bis zur 6. Ordnung klar zu erkennen.³⁷

³⁷Satellitenreflexe sind durch einen äquidistanten Abstand zum Hauptreflex gekennzeichnet. Sie sind durch Interferenzeffekte an der periodischen Struktur des Supergitters bedingt. Eine hohe Ordnung an Satellitenreflexen zeigt eine hohe Qualität des Supergitters und der Grenzflächen an [303].

Aus den Abständen der Satellitenreflexe lässt sich die Schichtdicke der Doppellagen Λ aus $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 gemäß nachfolgender Gleichung 4.1 bestimmen (vgl. [303]).

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \cdot |\sin(\theta_x) - \sin(\theta_{x+1})|} \quad (4.1)$$

Dabei entspricht λ der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ dem jeweiligen Winkel des Satellitenpeaks. Aus der Messung 4.44 (a) ergibt sich für die Schichtdicke der Doppellage ein Wert von $\Lambda \approx 8,33 \text{ nm}$ sowie eine Gitterkonstante von $0,3967$. Diese Werte stimmen mit den aus den nominellen Gitterkonstanten sowie aus anteiligen Lagendicken berechneten Werten überein (vgl. dazu auch [173, 300, 301]).

In Teil (b) der Abbildung 4.44 ist die mittels *in-situ* RHEED-Messungen aufgenommene relative Veränderung der Gitterkonstante innerhalb der Ebene zwischen der 15. und der 20. Doppellage dargestellt. Die Gitterkonstante des BaTiO_3 ist größer als die des $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$. Der Wechsel zwischen den beiden Gitterparametern ist deutlich zu erkennen. Weiterhin fällt auf, dass die Gitterkonstante von der vorherigen Lage beeinflusst wird. Die Gitterkonstante des $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ ist zunächst im Laufe des Aufbringens der Lage vergrößert, verkleinert bzw. relaxiert im weiteren Verlauf. Bei dem Gitterparameter des BaTiO_3 zeigt sich im Laufe des Aufbringens der Lage der entgegengesetzte Effekt (vgl. dazu auch [178, 293]).

Insgesamt ist die Qualität der Supergitter sehr gut. Auch als Lagen in einem Supergitter sind die Materialien $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 mit unserer *in-situ* RHEED-PLD-Anlage und dem neu konstruierten Targetwechsler unter optimierten Parametern in sehr guter struktureller Qualität aufwachsenbar.³⁸ Die XRD-Messungen zeigen eine hohe strukturelle Qualität der Supergitter. Die Supergitter sind einkristallin und orientiert entlang der *c*-Achse aufgewachsen. Es sind unter optimalen Bedingungen Satellitenreflexe bis zur 6. Ordnung beobachtbar, wohingegen in [11] nur Satellitenreflexe bis zur 2. Ordnung zu beobachten waren. Über RHEED-Intensitätsoszillationen ist eine Kontrolle der Lagendicke möglich. Die RHEED-Beugungsbilder zeigen scharfe Grenzflächen. Selbst das Supergitter bestehend aus 97 Doppellagen weist eine sehr gute strukturelle Qualität und eine Oberflächenrauigkeit von deutlich unter einem Nanometer auf.

4.3.3.3 Einfluss der Schichtdicke des Bariumtitanats

Die physikalischen Eigenschaften der Supergitter sind abhängig von den strukturellen Eigenschaften. Bei der multiferroischen Kopplung spielt die Verspannung der epitaktisch gewachsenen Lagen eine wichtige Rolle [11]. Die Beschaffenheit der ferroelektrischen Lage hat Einfluss auf die Eigenschaften der ferromagnetischen Lage [80]. Besteht die ferroelektrische Lage aus BaTiO_3 , hat insbesondere die Dicke der Lage Einfluss auf die Verspannung und damit auf die magnetischen, magnetoresistiven und multiferroischen Eigenschaften der Supergitter [11].

Abbildung 4.45 zeigt Messungen zur magnetischen Charakterisierung von Supergittern mit unterschiedlicher Dicke der BaTiO_3 -Lagen. Diese bestehen aus 51 alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 . Die $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lagen weisen eine nominelle Dicke von fünf Einheitszellen auf. Die Dicke der BaTiO_3 -Lagen variiert dabei zwischen 4, 10 und 16 Einheitszellen. Teil (a) der Abbildung zeigt die Messungen zur ferromagnetischen Hysterese bei einer Temperatur von 10 K. In Teil (b) ist beispielhaft für das Supergitter mit einer

³⁸Die sehr gute strukturelle Qualität der Supergitter wurde auch durch Messungen mit *Raman*- und Infrarot-Spektroskopie bestätigt. Diese Messungen wurden von Mitarbeitern des *Instituts für Physik der Kondensierten Materie* der *Technischen Universität Braunschweig* durchgeführt (vgl. dazu auch [292, 304]).

BaTiO₃-Lagedicke von 4 Einheitszellen die Messung des Temperaturverlaufs des magnetischen Moments bei einem äußeren magnetischen Feld von 1 kOe dargestellt. Die Probe wurde ohne angelegtes äußeres Magnetfeld abgekühlt (*zero field cooled*). Für Informationen zu den Magnetisierungsmessungen an multiferroischen Supergittern vergleiche auch [293].

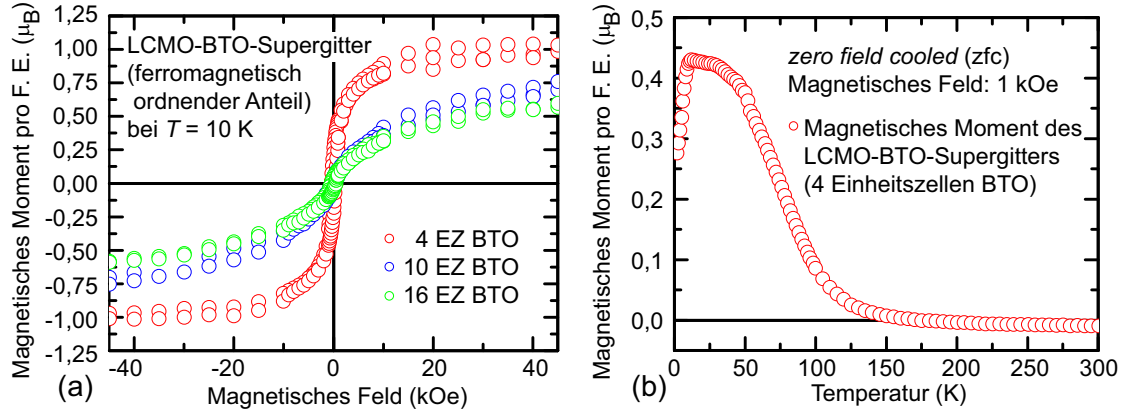


Abbildung 4.45: SQUID-Magnetometer-Messungen an multiferroischen Supergittern, bestehend aus 51 alternierenden Lagen La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ mit einer nominellen Dicke von fünf Einheitszellen und BaTiO₃ mit einer nominellen Dicke von 4, 10 oder 16 Einheitszellen (EZ). (a) Messung der ferromagnetischen Hysterese bei einer Temperatur von 10 K. (b) Messung des magnetischen Moments des Supergitters mit einer nominellen Dicke der BaTiO₃-Lagen von 4 Einheitszellen.³⁹

Die Supergitter zeigen für die verschiedenen BaTiO₃-Schichtdicken unterhalb einer Übergangstemperatur anteilig ferromagnetisches Verhalten. Bei tiefen Temperaturen bleibt die Magnetisierung der Proben auch ohne Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes erhalten. Bei der Erwärmung reduziert sich das magnetische Moment und die Proben gehen vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand über. Die Übergangstemperaturen und die Sättigungsmagnetisierung sind im Vergleich zu unverspannten Schichten reduziert (vgl. z. B. Abb. 4.45 (b)).⁴⁰ Der ferromagnetisch ordnende Anteil der Supergitter weist eine schmale Hysterese auf. Die Sättigungsmagnetisierung ist abhängig von der Dicke der BaTiO₃-Lagen. Mit ansteigender Dicke der Lagen nimmt die Sättigungsmagnetisierung monoton ab (vgl. Abb. 4.45 (a)). Eine mögliche Ursache für die reduzierte Sättigungsmagnetisierung ist eine Verzerrung der Kristallstruktur des Manganats. Die magnetischen Eigenschaften von La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ sind stark vom Bindungswinkel zwischen den Mangan- und den Sauerstoffionen abhängig. Dieser wird durch die Verspannung und die strukturelle Qualität der Lagen beeinflusst.

In Tabelle 4.7 sind im Überblick die strukturellen Eigenschaften der Supergitter aufgeführt. Angegeben sind die nominelle Dicke der BaTiO₃-Lage, die *c*-Achsen-Gitterkonstante der Supergitter, die Schichtdicke der Doppellagen und die RMS-Rauigkeit der Oberfläche. Die mit verschiedenen Methoden bestimmten Dicken der Doppellagen stimmen im Rahmen der

³⁹Die SQUID-Magnetometer-Messungen an den Proben wurden von *Dirk Menzel* vom Institut für Physik der Kondensierten Materie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Anmerkung: Die Berechnung des magnetischen Moments pro Formeleinheit (F. E.) erfolgt über die Oberfläche der Probe, die Anzahl an Lanthankalziummanganat-Lagen des Supergitters sowie die Anzahl an Manganionen pro Lage. Bei der Berechnung wird von sechs Manganoxid-Ebenen pro Lanthankalziummanganat-Lage der Supergitter ausgegangen.

⁴⁰Die Werte für die Übergangstemperaturen liegen in der gleichen Größenordnung wie verspannt aufgewachsene Lanthankalziummanganat-Schichten (vgl. dafür z. B. auch Abbildung 4.27 auf Seite 162).

Messgenauigkeit überein. Bei der Betrachtung der RHEED-Intensitätsoszillationen fällt auf, dass diese Abweichungen von den nominellen Lagendicken zeigen. Die Oberflächenrauigkeiten werden teilweise durch Rekristallisationseffekte an der Oberfläche ausgeglichen. Insgesamt führt dies zu einer geringen Beeinträchtigung der Qualität der Grenzflächen.

Supergitter	c -Achse [nm]	Λ (exp.) [nm]	Λ (ber.) [nm]	Λ (erw.) [nm]	RMS [nm]
4 ML BaTiO ₃	$0,398 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,28$	3,53	0,28
10 ML BaTiO ₃	$0,399 \pm 0,01$	$6,5 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,33$	5,93	0,32
16 ML BaTiO ₃	$0,400 \pm 0,02$	$8,4 \pm 1,0$	$8,7 \pm 0,42$	8,33	0,40

Tabelle 4.7: Überblick über die strukturellen Eigenschaften der Supergitter aus 51 alternierenden Lagen La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ und BaTiO₃. Die Werte wurden mittels Elektronen- und Röntgenbeugung sowie Rasterkraftmikroskopie gewonnen. Aufgeführt sind die Dicke der BaTiO₃-Lagen, die c -Achsen-Gitterkonstanten sowie die Schichtdicke der Supergitter und die RMS-Rauigkeit der Oberflächen.⁴¹

Die Oberflächenrauigkeit der Supergitter nimmt mit ansteigender Dicke der Bariumtitanatlage zu (vgl. Tabelle 4.7). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der strukturellen Charakterisierung der vorherigen Abschnitte. Die Untersuchungen zeigen zwar eine sehr gute strukturelle Qualität der Bariumtitanatlagen, sie zeigen aber auch, dass die strukturelle Qualität mit zunehmender Dicke des BaTiO₃ abnimmt. Außerdem war zu beobachten, dass die Qualität der BaTiO₃-Lagen im Vergleich zur Qualität der La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃-Lagen geringer ist und die Oberfläche größere Abweichungen von der Zweidimensionalität aufweist.

Die physikalischen Eigenschaften der multiferroischen Supergitter sind von einer Vielzahl struktureller Eigenschaften abhängig. Die Grenzflächenqualität spielt eine wichtige Rolle. Neben der Verspannung der Lagen, welche durch die zwischen den Materialien vorhandene Gitterfehlانpassung verursacht wird, kann u. a. die strukturelle Qualität der einzelnen Lagen einen Einfluss haben. Eine Veränderung der strukturellen Qualität des BaTiO₃ in Abhängigkeit von der Lagendicke kann die strukturellen Eigenschaften der La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃-Lage verändern und einen Teil zur Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften beitragen.

Der Vergleich von Rasterkraftmikroskopie- und Röntgendiffraktometriemessungen der im Rahmen dieser Arbeit aufgewachsenen Supergitter mit denen der Supergitter aus [29] bestätigt die sehr gute strukturelle Qualität. Die strukturellen Eigenschaften der in dieser Arbeit gewachsenen Supergitter sind gleich bzw. besser. Es fällt weiterhin auf, dass die Dicken der BaTiO₃-Lagen, bei denen die höchsten Werte für die Sättigungsmagnetisierung erreicht werden, unterschiedlich sind (vgl. [11, 29]). Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften sowohl durch die Dicke der BaTiO₃-Lagen als auch anteilig durch andere Effekte, wie z. B. die strukturelle Qualität, verursacht wird.

⁴¹Der Wert für die c -Achse des Supergitters und der Wert Λ (exp.) wurden aus den θ - 2θ -Kurven der XRD-Messungen bestimmt. Der Wert für Λ (erw.) und Λ (ber.) wurde aus den nominellen Lagendicken bzw. Gitterkonstanten der Materialien berechnet. Dabei wurden für Λ (ber.), sofern vorhanden, die aus RHEED-Oszillationen bestimmten Werte berücksichtigt. Die RMS-Werte wurden aus AFM-Aufnahmen ermittelt. Dabei wurde die Rauigkeit der reinen Oberfläche, ohne gegebenenfalls vorhandene Cluster, berücksichtigt (vgl. dazu [178, 293, 302]).

4.3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Supergitter bestehend aus alternierenden Lagen von ferromagnetischem $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und ferroelektrischem BaTiO_3 epitaktisch in sehr guter struktureller Qualität aufgewachsen.

Dafür wurde das Wachstum der Materialien $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 in Hinblick auf das Wachstum von Multilagen untersucht und optimiert. Die gefundenen Depositionsparameter ermöglichen zweidimensionales Wachstum von dünnen einkristallinen Lagen, deren Dicke über RHEED-Intensitätsoszillationen kontrolliert werden kann.

Für das Wachstum der Supergitter wurde ein neuartiger Targetwechsler konstruiert und erfolgreich eingesetzt. Die strukturelle Qualität der gewachsenen Supergitter ist selbst für 195 alternierende Lagen, d. h. für eine Dicke von ca. $0,8\text{ }\mu\text{m}$, sehr gut. Die Schichten sind einkristallin und orientiert aufgewachsen. Die RHEED-Untersuchungen zeigen scharfe Grenzflächen. Die strukturelle Qualität der gewachsenen Supergitter ist mit den strukturellen Eigenschaften von den in der Literatur erwähnten Supergittern [11, 29] vergleichbar oder teilweise besser. Die Halbwertsbreiten der ω -Scans und die RMS-Rauigkeiten der Oberflächen liegen im Gleichen Bereich. In den θ - 2θ -XRD-Messungen des (002)-Reflexes sind unter optimalen Bedingungen Satellitenreflexe bis zur sechsten Ordnung beobachtbar.⁴²

Wie in der Literatur [11, 29, 80] zeigen die magnetischen Eigenschaften der Supergitter eine Abhängigkeit von den Eigenschaften der BaTiO_3 -Lage.⁴³ Dies deutet auf eine magneto-elektrische multiferroische Kopplung hin. Der ferromagnetisch ordnende Anteil der im Rahmen dieser Arbeit aufgewachsenen Supergitter weist eine schmale Hysterese auf, deren Sättigungsmagnetisierung mit ansteigender Dicke der Lagen monoton abnehmend ist.

Die Supergitter bzw. die Lagen wären in einfachen Bauelementen, wie z. B. einem multiferroischen Feldeffekttransistor mit einem halbleitenden Kanal aus einem magnetoresistiven Material und einem *ferroelektrischen Gate* (vgl. z. B. dazu auch [305]), einsetzbar. Für die Realisierung von multiferroischen Supergittern empfiehlt es sich in Hinblick auf die Anwendung, die Qualität der Lagen weiter zu verbessern. Insbesondere die Qualität der BaTiO_3 -Lagen sollte dem Niveau der $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Lagen angeglichen werden. Daneben ist eine Verringerung des pro Laserpuls deponierten Materials sinnvoll, um eine exakte Abzählung der Monolagen und damit eine verbesserte Grenzschicht sowie eine Verbesserung der ferroischen Eigenschaften der Supergitter zu erreichen.

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Depositionsgeschwindigkeit in Kombination mit einer Verbesserung der strukturellen Eigenschaften der Materialien und Grenzflächen ist die Verwendung von einkristallinen Targets. Einkristalline Targets wurden z. B. beim Wachstum von LaAlO_3 -Dünnschichten eingesetzt und trugen zum Durchbruch bei der Herstellung von zweidimensionalen Elektronengasen an den Grenzflächen des LaAlO_3 bei (vgl. z. B. [6, 96]).

Zudem ist die Art der magneto-elektrischen Kopplung in multiferroischen Supergittern umstritten. In der Diskussion sind eine multiferroische Kopplung über die Verspannung der Lagen und eine Kopplung, die über das *Maxwell-Wagner*-Modell [82] beschreibbar ist [30, 81]. Für die praktische Ausnutzung des Effektes ist es wichtig, dass eine Kopplung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften besteht. Die Art der Kopplung ist dabei nicht entscheidend [81].

⁴²In der Literatur wird über Satellitenreflexe bis zur zweiten Ordnung berichtet. *In-situ* RHEED-Untersuchungen wurden dort nicht durchgeführt (vgl. [11, 29]).

⁴³Die Dicke der BaTiO_3 -Lage, bei der die höchsten Werte für die Sättigungsmagnetisierung erreicht werden, ist unterschiedlich (vgl. [11, 29]).

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit *In-situ RHEED-Untersuchungen des PLD-Wachstums von oxidischen Multilagen für die Entwicklung von Bauelementen*.

Es werden innovative Konzepte des Wachstums von verschiedenen oxidischen Dünnschichten mit unterschiedlichen Materialeigenschaften sowie Supergittern betrachtet. Die Materialien werden mit der Methode der gepulsten Laserdeposition aufgewachsen. Zur Kontrolle des Wachstums wird die Technik des *in-situ*-RHEED eingesetzt. Die Untersuchung und Optimierung des Wachstums erfolgt in Hinblick auf die Anwendung in Mehrlagenbauelementen. Die Charakterisierung der Schichten erfolgt strukturell, magnetisch und elektrisch.

Bei Bauelementen aus mehreren Lagen haben die strukturelle Qualität der einzelnen Lagen und ihre Grenz- und Oberflächenrauigkeiten entscheidenden Einfluss auf deren Eigenschaften. Der Schwerpunkt der Untersuchungen richtet sich daher auf das kontrollierte Wachstum von Schichten hoher struktureller Qualität. Die beste strukturelle Qualität ergibt sich, wenn das Material in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus aufwächst. Daher wird untersucht, ob es durch innovative Konzepte sowie Verbesserung der Wachstumstechniken und des Prozessablaufs möglich ist, die Wachstumsbedingungen so zu beeinflussen, dass sich ein zweidimensionaler Wachstumsmodus einstellt, der zu einer sehr guten strukturellen Qualität der oxidischen Lagen führt.

Zur Entwicklung von elektrischen Bauelementen, Sensoren und Aktoren sind meist mehrere dünne Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften notwendig. In dieser Arbeit wird das Wachstum von halbleitendem Zinkoxid, von magnetischem Lanthankalziummanganat und von multiferroischen Supergittern in Hinblick auf die Anwendung in mehrlagigen Bauelementen untersucht und optimiert.

Equipment und Prozess

Zunächst wurden die experimentellen Voraussetzungen für die Untersuchungen geschaffen. Dafür wurden das *in-situ* RHEED-PLD-System in Hinblick auf das Wachstum von Mehrlagenbauelementen weiterentwickelt sowie der Prozess der Schichtherstellung optimiert. Die Ablationsgeometrie wurde neu ausgerichtet, justiert und optimiert. Zur Erhöhung der Stabilität des Prozesses wurde die Steuerung der Anlage automatisiert, die Sauerstoffregelung wurde erneuert und die Verstellmechanik für den Substrathalter optimiert.

Darüber hinaus wurde die Möglichkeit des Wachstums von mehreren Lagen ohne Unterbrechung des Vakuums bei gleichzeitiger Einsatzfähigkeit der *in-situ* RHEED-Charakterisierung geschaffen. Dafür wurde ein neuartiger Targetwechsler konstruiert, gebaut, getestet und erfolgreich zur Herstellung von Multilagen eingesetzt. Der Targetwechsler wurde in die beste-

hende Anlage integriert und ist mit dem *in-situ* RHEED-System kompatibel. Der Wechsel der Targets kann automatisiert erfolgen. Eine individuelle Justierung der Plasmaköpfe für jedes Targetmaterial ist möglich. Die einzelnen Targets rotieren und sind durch Blenden geschützt. Es ist möglich, drei Targets aus drei verschiedenen Materialien ohne Unterbrechung des Vakuums zu wechseln und für die Deposition von Multilagen einzusetzen.

In einem weiteren Schritt wurden die Strukturierung der Schichten und die Präparation der Targets und Substrate weiterentwickelt und optimiert. Für den Einsatz im Messaufnehmer bzw. die elektrische Vermessung ist es notwendig, den Schichten und Multilagen eine Struktur aufzuprägen und diese mit ohmschen Kontakten zu versehen. Der Prozess der Strukturierung wurde angepasst und optimiert.

Es wurden keramische polykristalline Targets für das Wachstum der einkristallinen Dünnschichten und Multilagen hergestellt. Für das Wachstum von Schichten hoher struktureller Güte müssen die bei der gepulsten Laserdeposition eingesetzten keramischen Targets eine feine Körnung aufweisen und frei von Fremdphasen sein. In Hinblick darauf wurde die Herstellung von Targets aus BaTiO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ sowie aus dotiertem und undotiertem ZnO weiterentwickelt und optimiert. Außerdem wurde die Herstellung von ScMgAlO_4 -Targets entwickelt und durchgeführt.

Die Beschaffenheit der Oberfläche der Substrate, insbesondere deren Rauheit und chemische Terminierung, hat Auswirkungen auf die Art des Wachstums und die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der aufgewachsenen Schichten. Über eine geeignete Vorbehandlung, die meist aus einer Kombination von chemischer und thermischer Behandlung besteht, ist es möglich, eine atomar glatte Oberfläche mit einheitlicher Terminierung zu erzeugen. Für das Material SrTiO_3 wurde die Vorbehandlung angepasst und optimiert. Im Anschluss an die Vorbehandlung ist die Oberfläche der Substrate einheitlich TiO_2 -terminiert und weist Stufen in der Höhe einer Einheitszelle auf.

Für die Materialien NdGaO_3 , LaAlO_3 , MgO und LSAT wurde die Vorbehandlung implementiert. Nach optimaler Vorbehandlung zeigen die Oberflächen eine atomar glatte Terrassenstruktur. Die Oberflächen der behandelten NdGaO_3 - und LaAlO_3 -Substrate deuten eine NdO - bzw. AlO_2 -Terminierung an. Darüber hinaus wurde die Vorbehandlung für die (0001)- AlO_2 entwickelt. Die Oberfläche der Saphirsubstrate ist nach optimaler Vorbehandlung sauerstoffterminiert, atomar glatt und weist Stufen in der Höhe des Abstands der Sauerstoffebenen innerhalb der Wurtzitstruktur auf.

Zinkoxid

Als Grundlage für die Anwendung von weiterführenden Konzepten in Hinblick auf die *p*-Dotierung und den Einsatz in Mehrlagenbauelementen wurde das konventionelle Wachstum von Zinkoxid untersucht. Dafür wurde Zinkoxid mit gepulster Laserdeposition auf (0001)-Saphirsubstrate aufgebracht. Bei optimiertem Parametersatz wuchsen die Schichten im Modus des dreidimensionalen Inselwachstums kristallin in guter Qualität auf. Die Eigenschaften der Schichten lagen im Bereich der für konventionelles Wachstum erwarteten Werte.

Innovativ wurde zur Verbesserung der strukturellen Eigenschaften der Zinkoxidschichten zum einen versucht, die Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Dünnschicht zu verringern und zum anderen über die Methode der Intervalldeposition (PLID) einen zweidimensionalen Wachstumsmodus zu erzwingen.

Die Gitterfehlanpassung von Zinkoxid zu Saphir beträgt $\approx 32\%$ (bzw. $\approx 18\%$ bei Rotation der Kristallstruktur). Die Kristallstruktur von ScAlMgO_4 hingegen ist mit einer Gitterfehlanpassung von $\approx 0,4\%$ nahezu gitterangepasst zu Zinkoxid. Da ScAlMgO_4 -Substrate nicht in ausreichender Menge kommerziell verfügbar sind, wurde zur Realisierung von gitterangepassten Substraten das Wachstum von ScAlMgO_4 auf (0001)- Al_2O_3 -Substraten untersucht. Es ist gelungen, ein für die gepulste Laserdeposition geeignetes Target herzustellen und erstmalig ScAlMgO_4 aufzuwachsen. Die Schichten waren nicht kristallin, sondern amorph. Bedingt durch die Gegebenheiten unserer Anlage war es nicht möglich, das Material in ausreichender Qualität für eine Anpassungsschicht für zweidimensionales Wachstum von Zinkoxid zu deponieren. Um kristalline Anpassungsschichten aus ScAlMgO_4 zu erhalten, kann zum einen versucht werden, die Wachstumstemperaturen deutlich zu erhöhen und zum anderen über nachträgliches Tempern der amorphen Schichten eine Kristallisierung zu erreichen.

Zum Erreichen eines zweidimensionalen Wachstumsmodus unter Bedingungen, bei denen normalerweise der dreidimensionale Wachstumsmodus vorherrschend ist, eignet sich beim Wachstum mit gepulster Laserdeposition die Methode der Intervalldeposition (PLID). Dabei wird das Material mit einer hohen Depositionsrate in Intervallen aufgebracht. In den Pausen zwischen den Intervallen kann sich bei geeigneten Wachstumsbedingungen die Oberfläche durch kinetische Vorgänge reorganisieren.

Zunächst wurde die PLID-Technik beim Wachstum von Zinkoxid auf (0001)-Saphir angewendet. Dazu wurde mit der Technik des *in-situ*-RHEED das Relaxationsverhalten der Materialeinheiten an der Oberfläche untersucht und es wurden geeignete Wachstumsparameter bestimmt. RHEED-Intensitätsoszillationen, die dem zweidimensionalen Lagenwachstum zugeordnet werden können, waren nicht zu beobachten. Die mit der PLID-Methode gewachsenen Zinkoxidschichten wiesen eine wesentlich höhere strukturelle Qualität auf als die mit der Technik der kontinuierlichen Deposition gewachsenen Schichten. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass durch die Intervalldeposition die Anlagerung von Materialeinheiten innerhalb der Lage maximiert wurde. Das Fehlen von RHEED-Intensitätsoszillationen kann auf die hohe Gitterfehlanpassung zum Substrat zurückgeführt werden.

Zur weiteren Verbesserung der Schichtqualität wurde daher das Wachstum von Zinkoxid mit der PLID-Methode auf nahezu gitterangepassten Galliumnitrid/Saphir-Substraten untersucht. Während des Wachstums konnten RHEED-Intensitätsoszillationen beobachtet werden, die dem Wachstum einer ladungsneutralen Lage von $0,26\text{ nm}$ -Zinkoxid entsprechen. Durch die Anwendung der PLID-Methode wurde auf diesen Substraten zweidimensionales Wachstum von Zinkoxid erreicht und so eine deutliche Verbesserung der strukturellen Schichtqualität verwirklicht. Die Untersuchungen dienen als Basis für die Verbesserung der Herstellung von qualitativ hochwertigen Hybrid-Bauelementen aus *n*-dotiertem, mit gepulster Laserdeposition gewachsenem Zinkoxid und *p*-dotiertem Galliumnitrid.

Lanthankalziummanganat

Zur Verwendung als ferromagnetische Funktionsschicht in mehrlagigen Bauelementen, Sensoren und Aktoren wurde das Wachstumsverhalten von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Dünnschichten untersucht und optimiert. Die strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften wurden bestimmt und diskutiert.

Das Material ist für Dotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ mit der Methode der gepulsten Laserdeposition in sehr guter struktureller Qualität aufwachsenbar. Bei geeigneten Parametern war es möglich, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ sowohl mit der Technik der kontinuierlichen Deposition als auch mit der Technik der Intervalldeposition in einem zweidimensionalen Wachstumsmodus aufzuwachsen. Es konnten RHEED-Intensitätsoszillationen beobachtet werden, die dem lagenartigen Wachstum zugeordnet werden konnten. Eine Kontrolle der Schichtdicke über die Frequenz der Oszillationen ist möglich. Dabei entspricht die Periodendauer einer Oszillation dem Wachstum einer Monolage an Einheitszellen $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Mit den gefundenen optimalen Wachstumsparametern ist $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit der Technik der kontinuierlichen Deposition für Schichtdicken von bis zu 500 nm in sehr guter kristalliner Qualität aufwachsenbar. Dabei findet für Kalziumdotierungen bei $0,2 \leq x \leq 0,33$ ein Übergang vom zweidimensionalen Lagenwachstum zum zweidimensionalen Stufenwachstum statt. Der Wert für die Halbwertsbreite des (002)-Peaks des ω -Scans liegt im Bereich von $\Gamma_{\text{FWHM}} \approx 0,017^\circ$. Beim Wachstum von $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ findet ein Übergang vom zweidimensionalen Lagenwachstum zum dreidimensionalen Inselwachstum statt.

Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Dünnschichten sind abhängig vom Verhältnis der Menge der Mn^{4+} - zu den Mn^{3+} -Ionen. Dieses wird durch den Kalziumanteil der Verbindung beeinflusst. Es wurden daher Schichten aus $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mit vier unterschiedlichen Kalziumdotierungen im Bereich $0,2 \leq x \leq 0,5$ gewachsen und analysiert. Unterhalb der Übergangstemperatur zeigten die Schichten für alle untersuchten Kalziumkonzentrationen ferromagnetisches und elektrisch leitendes Verhalten. Oberhalb der Übergangstemperatur sind die Schichten paramagnetisch und elektrisch isolierend. Die Werte für die Sättigungsmagnetisierung und die Übergangstemperatur T_c sowie die aus der elektrischen Vermessung bestimmten Temperaturwerte T_{max} sind im Vergleich zu den Werten von Einkristallen desselben Materials reduziert. Mögliche Ursache ist die Verspannung der Dünnschichten durch das Substrat. Die Verspannung beeinflusst die Bindungswinkel zwischen den Mangan- und Sauerstoffionen und wirkt sich damit auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten aus.

Die strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten sind abhängig von dem Kalziumanteil x . Die Charakterisierungsmessungen mittels RHEED und Röntgenbeugung sowie mittels Rastermikroskopieverfahren zeigen, dass die strukturelle Qualität der Schichten mit steigendem Kalziumanteil abnimmt. In Abhängigkeit von der Kalziumkonzentration zeigten Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur folgendes Verhalten: Die Sättigungsmagnetisierung sinkt mit steigendem Anteil x . Dabei sind die gemessenen Werte für die Sättigungsmagnetisierung niedriger als die theoretisch erwarteten. Außerdem nimmt die Abweichung mit steigendem Kalziumanteil zu. Der Verlauf der Curie-Temperatur zeigt ein Maximum und fällt mit steigendem und sinkendem x ab. Der Maximalwert liegt bei einem Kalziumanteil von 25 % und ist damit im Vergleich zu unverspanntem Material in Richtung kleinerer Kalziumkonzentrationen verschoben. Bei der Interpretation muss die Verspannung der Schichten berücksichtigt werden. Die Gitterfehlانpassung, welche sich mit ansteigendem Kalziumanteil vergrößert, beeinflusst neben den strukturellen Eigenschaften auch die magnetischen und elektrischen Eigenschaften gewachsener $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten. Durch die Verspannung der Kristallstruktur werden die Auswirkungen der Kalziumdotierung auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften teilweise überlagert.

Für die Verwendung von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in nanostrukturierten oxidischen Bauelementen ist die Kenntnis der Struktur der magnetischen Domänen sinnvoll. Daher habe ich während eines Forschungsaufenthaltes am *GREYC* in Frankreich magneto-optische *Kerr*-Effekt-(MOKE-)Messungen durchgeführt und dazu zunächst den Messstand umgebaut und erweitert. Die Aufnahme von MOKE-Bildern ist bis hinunter zu Temperaturen von 10 K bei Magnetfeldern mit einer Flussdichte von bis zu $B = 90 \text{ mT}$ möglich. Darüber hinaus habe ich dort erste MOKE-Bilder an einer 500 nm dicken $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht erfolgreich aufgenommen. Für die Durchführung einer systematischen Untersuchung der magnetischen Domänenstruktur muss der MOKE-Messstand in Hinblick auf Kontrast und Auflösung weiter verbessert werden.

Zusammenfassend lässt sich in Hinblick auf den Einsatz von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ in Mehrlagenbauelementen folgende Aussage tätigen: Die Dünnschichten eignen sich zum Einsatz in Mehrlagenbauelementen. Die Schichten haben eine sehr gute strukturelle Qualität. Eine Kontrolle der Lagendicke ist über RHEED-Intensitätsoszillationen möglich. Bei tiefen Temperaturen haben die Schichten eine elektrisch leitende ferromagnetische Phase. Als Alternative zu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bietet sich für die Anwendung das Material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ an. Dieses verfügt über eine höhere Übergangstemperatur im Bereich der Raumtemperatur und reagiert weniger empfindlich auf Verspannungen.

Multiferroische Supergitter

Multiferroische Materialien sind durch das Auftreten von mehreren ferroischen Eigenschaften in derselben Phase gekennzeichnet. Eine Möglichkeit der Realisierung eines magneto-elektrischen multiferroischen Materials besteht in der Kombination eines ferromagnetischen und eines ferroelektrischen Materials zu einem Supergitter. Die Eigenschaften der Supergitter sind stark von der Wachstumsqualität der Lagen und der strukturellen Qualität der Grenzflächen abhängig. In Hinblick auf die Ausnutzung der multiferroischen Eigenschaften in Bauelementen, Sensoren und Aktoren wurde das Wachstumsverhalten von Supergittern, bestehend aus alternierenden Lagen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 , untersucht und optimiert.

Für das Wachstum der Supergitter wurde zunächst das Wachstum der einzelnen Lagen, bestehend aus $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 , optimiert. Die für das jeweilige Material gefundenen Depositionsparameter ermöglichen das zweidimensionale Wachstum von dünnen einkristallinen Lagen, deren Dicke über RHEED-Intensitätsoszillationen kontrolliert werden kann.

Mit den gefundenen Parametern wurden Supergitter aus alternierenden Lagen der Materialien $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 aufgewachsen. Die Dicke der Lanthankalziummanganatlagen wurde nominell auf fünf Monolagen festgelegt. Die Dicke des Supergitters und die Dicke der Bariumtitanatlage (4 bis 16 Monolagen) wurden variiert. Die strukturelle Qualität der gewachsenen Supergitter ist sehr gut. Die Lagen der Supergitter sind einkristallin aufgewachsen und zeigen scharfe Grenzflächen. In den θ - 2θ -XRD-Messungen des (002)-Reflexes sind unter optimalen Bedingungen Satellitenreflexe bis zur sechsten Ordnung beobachtbar. Die Halbwertsbreiten der ω -Scans und die RMS-Rauigkeiten entsprechen dem internationalen Standard. Auch das Supergitter, bestehend aus 195 alternierenden Lagen mit einer Dicke von ca. $0,8 \mu\text{m}$, zeigt eine RMS-Rauigkeit der obersten Lage von weniger als einem Nanometer ($\approx 0,35 \text{ nm}$).

Unterhalb der Übergangstemperatur T_C zeigen die Supergitter anteilig ferromagnetisches Verhalten mit einer schmalen Hysterese. Die Werte für T_C sind im Vergleich zu einkristallinem $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ reduziert. Auf eine mögliche Kopplung der ferroischen Eigenschaften durch die Verspannung der Kristallstrukturen deutet die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der Supergitter von der Dicke der BaTiO_3 -Lage hin.

Die Lagen in den Supergittern sind in einfachen Bauelementen, wie z.B. einem multiferroischen Feldeffekttransistor, einsetzbar. Für die Realisierung multiferroischer Supergitter empfiehlt sich eine weitere Verbesserung der strukturellen Qualität der Lagen. Eine Möglichkeit der Verbesserung der strukturellen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften ergibt sich durch die Verwendung einkristalliner Targets. Es ist zu erwarten, dass dies gleichzeitig zu einer weiteren Verbesserung der Qualität der Grenzflächen führt, da weniger Material pro Laserpuls ablatiert wird. Dadurch wird die Lagendicke noch präziser einstellbar. Darüber hinaus ist eine Untersuchung des für die Kopplung der ferroischen Eigenschaften verantwortlichen Mechanismus zu empfehlen.

Literaturverzeichnis

- [1] Klingshirn, C.: *ZnO: From basics towards applications*. Phys. Status Solidi B, **244**(9):3027–3073, 2007
- [2] Editorial: *The best is yet to come*. Nature Materials, **6**(1):1, 2007
- [3] Habermeier, H.-U.: *Thin films of perovskite-type complex oxides*. Mater. Today, **10**(10):34–43, 2007
- [4] Krömer, H.: *Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks*. Rev. Mod. Phys., **73**(3):783–793, 2001
- [5] Ohtomo, A. und H. Y. Hwang: *A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface*. Nature, **427**:423–426, 2004
- [6] Thiel, S., G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider und J. Mannhart: *Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures*. Science, **313**(5795):1942–1945, 2006
- [7] Grünberg, P. A.: *Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond*. Rev. Mod. Phys., **80**(4):1531–1540, 2008
- [8] Jin, S., T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh und L. H. Chen: *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*. Science, **264**(5157):413–415, 1994
- [9] Spaldin, N. A. und M. Fiebig: *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. Science, **309**(5733):391–392, 2005. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [10] Kim, J.-W., K. Nenkov, L. Schultz und K. Dörr: *Magnetic properties of thick multiferroic hexagonal HoMnO₃ films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **321**(11):1727–1730, 2009
- [11] Singh, M. P., W. Prellier, Ch. Simon und B. Raveau: *Magnetocapacitance effect in perovskite-superlattice based multiferroics*. Appl. Phys. Lett., **87**(2):022505 – 022505–3, 2005
- [12] Ramesh, R. und N. A. Spaldin: *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. Nature Materials, **6**(1):21–29, 2007. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [13] Chrisey, D. B. und G. K. Hubler: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley and Sons, Inc., 1994
- [14] Metev, S.: *Process Characteristics and Film Properties in Pulsed Laser Deposition*. In: Chrisey, D. B. und G. K. Hubler (Herausgeber): *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Seiten 255–264. John Wiley and Sons, Inc., 1994
- [15] Rijnders, G. J. H. M., G. Koster, D. H. A. Blank und H. Rogalla: *In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure*. Appl. Phys. Lett., **70**(14):1888–1890, 1997

- [16] Koster, G., G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla: *Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition*. Appl. Phys. Lett., **74**(24):3729–3731, 1999
- [17] Klingshirn, C., M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer und A. Waag: *Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter*. Physik Journal, **5**(1):33–39, 2006. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [18] Singh, S., P. Thiyagarajan, K. M. Kant, D. Anita, S. Thirupathiah, N. Rama, B. Tiwari, M. Kottaisamy und M. S. R. Rao: *Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano*. J. Phys. D: Appl. Phys., **40**(20):6312–6327, 2007
- [19] Nakamura, T., K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura und N. Fujimura: *Growth process observation of homoepitaxial ZnO thin films using optical emission spectra during pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, **518**(11):2971–2974, 2010
- [20] Amarilio-Burshtein, I., S. Tamir und Y. Lifshitz: *Growth modes of ZnO nanostructures from laser ablation*. Appl. Phys. Lett., **96**(10):103104 – 103104–3, 2010
- [21] Lorenz, M., G. Wagner, A. Rahm, H. Schmidt, H. Hochmuth, H. Schmid, W. Mader, M. Brandt, H. von Wenckstern und M. Grundmann: *Homoepitaxial ZnO thin films by PLD: Structural properties*. Phys. Status Solidi C, **5**(10):3280–3287, 2008
- [22] Lyons, J. L., A. Janotti und C. G. Van de Walle: *Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO*. Appl. Phys. Lett., **95**(25):252105 – 252105–3, 2009
- [23] McCluskey, M. D. und S. J. Jokela: *Defects in ZnO*. J. Appl. Phys., **106**(7):071101 – 071101–13, 2009
- [24] Tsukazaki, A., A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma und M. Kawasaki: *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*. Nat. Mater., **4**:42–46, 2005
- [25] Frenzel, H., A. Lajn, M. Brandt, H. von Wenckstern, G. Biehne, H. Hochmuth, M. Lorenz und M. Grundmann: *ZnO metal-semiconductor field-effect transistors with Ag-Schottky gates*. Appl. Phys. Lett., **92**(19):192108 – 192108–3, 2008
- [26] Behrends, A., A. Bakin, A. Waag, H.-S. Kwack und L. S. Dang: *Electroluminescence from a n-ZnO/p-GaN hybrid LED*. Phys. Status Solidi C, **7**(6):1709–1711, 2010
- [27] Janotti, A. und C. G. Van de Walle: *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. Rep. Prog. Phys., **72**(12):126501 – 126501–29, 2009
- [28] Dagotto, E.: *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds*, Band **136** der Reihe *Solid State Science*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [29] Singh, M. P., W. Prellier, Ch. Simon und B. Raveau: *Correlation between structure and properties in multiferroic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattices*. J. Appl. Phys., **99**(2):024105 – 024105–8, 2006
- [30] Singh, M. P., W. Prellier, L. Mechin, Ch. Simon und B. Raveau: *Can multiferroics be synthesised by superlattice approach?* Thin Solid Films, **515**(16):6526–6531, 2007
- [31] Kiyotaka, W., K. Makoto und A. Hideako: *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. William Andrew Publishing, 2004

- [32] Ashcroft, N. W. und N. D. Mermin: *Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag, München Wien, 2. korrigierte Auflage, 2005
- [33] Kittel, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag München Wien, 13. korrigierte Auflage, 2002
- [34] Kopitzki, K. und P. Herzog: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher Physik, 6. überarbeitete Auflage, 2007
- [35] Morkoç, H. und Ü. Özgür: *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2009. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [36] Vispute, R. D., S. S. Hullavarad, D. E. Pugel, V. N. Kulkarni, S. Dhar, I. Takeuchi und T. Venkatesan: *Wide Band Gap ZnO and ZnMgO Heterostructures for future optoelectronic devices*. In: Ogale, S. B. (Herausgeber): *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics*, Band **3** der Reihe *Multifunctional Thin Film Series*, Seiten 301–330. Springer Science and Business Media, 2005
- [37] Look, D. C., D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell und W. C. Harsch: *Electrical properties of bulk ZnO*. Solid State Comm., **105**(6):399–401, 1998
- [38] Harrison, S. E.: *Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures*. Phys. Rev., **93**(1):52–62, 1954
- [39] Maeda, K., M. Sato, I. Niikura und T. Fukuda: *Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method*. Semicond. Sci. Technol., **20**(4):S49–S54, 2005
- [40] Goldschmidt, V. M.: *Die Gesetze der Krystallochemie*. Die Naturwissenschaften, **14**(21):477–485, 1926. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [41] Jonker, G. H. und J. H. van Santen: *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica, **16**(3):337–349, 1950
- [42] Gommert, E., H. Cerva, J. Wecker und K. Samwer: *Influence of misfit stress on the magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films*. J. Appl. Phys., **85**(8):5417–5419, 1999
- [43] Slobodin, B. V., E. V. Vladimirova, S. L. Petukhov, L. L. Surat und I. A. Leonidov: *Synthesis and Structure of (Ca,Sr)-Substituted Lanthanum Manganite*. Inorganic Materials, **41**(8):869–875, 2005
- [44] Monesi, C., C. Meneghini, F. Bardelli, M. Benfatto, S. Mobilio, U. Manju und D. D. Sarma: *Local structure in LaMnO_3 and CaMnO_3 perovskites: A quantitative structural refinement of Mn K-edge XANES data*. Phys. Rev., **72**(17):174104 – 174104–9, 2005
- [45] Klein, J.: *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*. Dissertation, Universität zu Köln, 2001. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [46] Schiffer, P., A. P. Ramirez, W. Bao und S.-W. Cheong: *Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* . Phys. Rev. Lett., **75**(18):3336–3339, 1995
- [47] Ramirez, A. P.: *Colossal magnetoresistance*. J. Phys.-Condens. Mat., **9**(39):8171–8199, 1997
- [48] Kusters, R. M., J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy und W. Hayes: *Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$* . Physica B, **155**(1):362–365, 1989
- [49] von Helmholt, R., J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer: *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films*. Phys. Rev. Lett., **71**(14):2331–2333, 1993

- [50] Jin, S., M. McCormack, T. H. Tiefel und R. Ramesh: *Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films (invited)*. J. Appl. Phys., **76**(10):6929–6933, 1994
- [51] Fäth, M., S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts und J. A. Mydosh: *Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites*. Science, **285**(5433):1540–1542, 1999
- [52] Salamon, M. B. und M. Jaime: *The physics of manganites: Structure and transport*. Rev. Mod. Phys., **73**(3):583–628, 2001
- [53] Wollan, E. O. und W. C. Koehler: *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$* . Phys. Rev., **100**(2):545–563, 1955
- [54] Zener, C.: *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*. Phys. Rev., **81**(4):440–444, 1951
- [55] Zener, C.: *Interaction between the d-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*. Phys. Rev., **82**(3):403–405, 1951
- [56] Anderson, P. W. und H. Hasegawa: *Considerations on Double Exchange*. Phys. Rev., **100**(2):675–681, 1955
- [57] de Gennes, P.-G.: *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*. Phys. Rev., **118**(1):141–154, 1960
- [58] Tokura, Y. und N. Nagaosa: *Orbital Physics in Transition-Metal Oxides*. Science, **288**(5465):462–468, 2000
- [59] Millis, A. J.: *Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites*. Nature, **392**:147–150, 1998
- [60] Hwang, H. Y., S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio und B. Batlogg: *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3* . Phys. Rev. Lett., **75**(5):914–917, 1995
- [61] Fang, Z., I. V. Solovyev und K. Terakura: *Phase Diagram of Tetragonal Manganites*. Phys. Rev. Lett., **84**(14):3169–3172, 2000
- [62] Konishi, Y., Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura und Y. Tokura: *Orbital-State-Mediated Phase-Control of Manganites*. J. Phys. Soc. Japan, **68**(12):3790–3793, 1999
- [63] Pietambaram, S. V., D. Kumar, R. K. Singh und C. B. Lee: *Magnetoresistance behavior in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.2$, and 0.3) thin films*. Phys. Rev. B, **58**(13):8182–8185, 1998
- [64] Schmid, H.: *Multi-ferroic magnetoelectrics*. Ferroelectrics, **162**(1):317–338, 1994
- [65] Hill, N. A.: *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics*. J. Phys. Chem. B, **104**(29):6694–6709, 2000. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [66] Jiles, D.: *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Band **2**. Taylor & Francis, 2. Auflage, 1998
- [67] Jiles, D.: *Introduction to the Electronic Properties of Materials*. Nelson Thornes Ltd, 2. Auflage, 2001
- [68] Fiebig, M.: *Revival of the magnetoelectric effect*. J. Phys. D: Appl. Phys., **38**(8):R123–R152, 2005

- [69] Prellier, W., M. P. Singh und P. Murugavel: *The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin films*. J. Phys.-Condens. Mat., **17**(30):R803–R832, 2005
- [70] Khomskii, D. I.: *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity*. J. Magn. Magn. Mater., **306**(1):1–8, 2006
- [71] Cheong, S.-W. und M. Mostovoy: *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*. Nat. Mater., **6**:13–20, 2007
- [72] Lunkenheimer, P., J. Müller, S. Krohns, F. Schrettle, A. Loidl, B. Hartmann, R. Rommel, M. de Souza, C. Hotta, J. A. Schlueter und M. Lang: *Multiferroicity in an organic charge-transfer salt that is suggestive of electric-dipole-driven magnetism*. Nat. Mater., **11**:755–758, 2012
- [73] Fujimura, N., T. Ishida, T. Yoshimura und T. Ito: *Epitaxially grown YMnO₃ film: New candidate for nonvolatile memory devices*. Appl. Phys. Lett., **69**(7):1011–1013, 1996
- [74] Chu, Y.-H., W. L. Martin, M. B. Holcomb und R. Ramesh: *Controlling magnetism with multiferroics*. Mater. Today, **10**(10):16–23, 2007
- [75] Kimura, H., Y. Kamada, Y. Noda, K. Kaneko, N. Metoki und K. Kohn: *Ferroelectricity Induced by Incommensurate-Commensurate Magnetic Phase Transition in Multiferroic HoMn₂O₅*. J. Phys. Soc. Japan, **75**(11):113701–113701–4, 2006
- [76] Dey, P., T. K. Nath, M. L. Nanda Goswami und T. K. Kundu: *Room temperature ferroelectric and ferromagnetic properties of multiferroics $x\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 - (1-x)\text{ErMnO}_3$ (weight percent $x = 0.1, 0.2$) composites*. Appl. Phys. Lett., **90**(16):162510 – 162510–3, 2007
- [77] Hatt, A. J. und N. A. Spaldin: *Trilayer superlattices: A route to magnetoelectric multiferroics?* Appl. Phys. Lett., **90**(24):242916–242916–3, 2007
- [78] Singh, M. P., W. Prellier, Ch. Simon und B. Raveau: *Magnetocapacitance effect in perovskite-superlattice based multiferroics*. Appl. Phys. Lett., **87**(2):022505 – 022505–3, 2005
- [79] Ryu, J., S. Priya, K. Uchino und H.-E. Kim: *Magnetoelectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials*. J. Electroceram., **8**(2):107–119, 2002
- [80] Singh, M. P., W. Prellier, L. Mechin und B. Raveau: *Effect of ferroelectric layers on the magnetocapacitance properties of superlattices-based oxide multiferroics*. Appl. Phys. Lett., **88**(1):012903 – 012903–3, 2006
- [81] Catalan, G.: *Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling*. Appl. Phys. Lett., **88**(10):102902–102902–3, 2006
- [82] Catalan, G., D. O'Neill, R. M. Bowmann und J. M. Gregg: *Relaxor features in ferroelectric superlattices: A Maxwell-Wagner approach*. Appl. Phys. Lett., **77**(19):3078–3080, 2000
- [83] Subbarao, E. C.: *Ferroelectric and Antiferroelectric Materials*. Ferroelectrics, **5**(1):267–280, 1973
- [84] Siegert, M.: *Wachstumsuntersuchungen an Bariumtitanat-Dünnschichten, hergestellt mit gepulster Laserdeposition*. Dissertation, Universität zu Köln, 2001
- [85] Hagendorf, C.: *Oberflächenphysikalische Untersuchungen an ein- und polykristallinem BaTiO₃: Morphologie, atomare und elektronische Struktur*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000
- [86] Alfa Aesar GmbH und Co.KG: *Barium titanium oxide*, 2006. Sicherheitsdatenblatt
- [87] *Das Fremdwörterbuch*, 3. Auflage, 1974

- [88] Rijnders, G. und D. H. A. Blank: *Real-Time Growth Monitoring by High-Pressure RHEED during Pulsed Laser Deposition*. In: Ogale, S. B. (Herausgeber): *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics*, Band **3** der Reihe *Multifunctional Thin Film Series*, Seiten 355–384. Springer Science and Business Media, 2005. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [89] Horwitz, J. S. und J. A. Sprague: *Film Nucleation and Film Growth in Pulsed Laser Deposition of Ceramics*. In: Chrisey, D. B. und G. K. Hubler (Herausgeber): *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Seiten 229–254. John Wiley and Sons, Inc., 1994. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [90] Waser, R.: *Nanoelectronics and Information Technology - Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2003. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [91] Cheung, J. T.: *History and Fundamentals of Pulsed Laser Deposition*. In: Chrisey, D. B. und G. K. Hubler (Herausgeber): *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Seiten 1–22. John Wiley and Sons, Inc., 1994
- [92] Smith, H. M. und A. F. Turner: *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*. Appl. Opt., **4**(1):147–148, 1965
- [93] Dijkkamp, D., T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean und M. Croft: *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material*. Appl. Phys. Lett., **51**(8):619–621, 1987
- [94] Tsuboi, Y., M. Goto und A. Itaya: *Pulsed laser deposition of silk protein: Effect of photosensitized-ablation on the secondary structure in thin deposited films*. J. Appl. Phys., **89**(12):7917 – 7923, 2001
- [95] Chrisey, D. B., A. Piqué, R. A. McGill, J. S. Horwitz, B. R. Ringeisen, D. M. Bubb und P. K. Wu: *Laser Deposition of Polymer and Biomaterial Films*. Chem. Rev., **103**(2):553–576, 2003
- [96] Thiel, S. P.: *Study of Interface Properties in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures*. Dissertation, Universität Augsburg, 2009
- [97] Singh, R. K. und J. Narayan: *Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model*. Phys. Rev. B, **41**(13):8843–8859, 1990
- [98] Schlom, D. G., D. Anselmetti, J. G. Bednorz, R. F. Broom, Catana A., T. Frey, Ch. Gerber, H.-J. Güntherodt, H. P. Lang und J. Mannhart: *Screw dislocation mediated growth of sputtered and laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films*. Z. Phys. B, **86**(2):163–175, 1992
- [99] Norton, D. P.: *Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials*. Mater. Sci. Eng., R, **43**(5):139–247, 2004
- [100] Gusarov, A. V., A. G. Gnedovets und I. Smurov: *Gas dynamics of laser ablation: Influence of ambient atmosphere*. J. Appl. Phys., **88**(7):4352–4364, 2000
- [101] Gu, J. Y., K. H. Kim, T. W. Noh und K.-S. Suh: *Epitaxial growth and magnetoresistance of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films on $\text{MgO}(001)$ substrates*. J. Appl. Phys., **78**(10):6151–6156, 1995
- [102] Heinsohn, J.-K., D. Reimer, A. Richter, K.-O. Subke und M. Schilling: *Interaction of process parameters in the laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films*. Physica C, **299**(1):99–112, 1998
- [103] Meyer, E., H. J. Hug und R. Bennewitz: *Scanning Probe Microscopy*. Springer, 2003
- [104] Massa, W.: *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg und Teubner, 6. Auflage, 2009
- [105] Cohen-Tannoudji, C., B. Diu und F. Laloë: *Quantenmechanik*, Band **1**. Walter de Gruyter, Berlin New York, 3. durchgesehene und verbesserte Auflage, 2007

- [106] Cohen-Tannoudji, C., B. Diu und F. Lalö: *Quantenmechanik*, Band **2**. Walter de Gruyter, Berlin New York, 3. durchgesehene und verbesserte Auflage, 2008
- [107] Davisson, C. und L. H. Germer: *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*. Phys. Rev., **30**(6):705–740, 1927
- [108] Braun, W.: *Applied RHEED-Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*, Band **154** der Reihe *Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1999. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [109] Hernández-Calderón, I. und H. Höchst: *New method for analysis of reflection high-energy electron diffraction: α -Sn(001) and InSb(001) surfaces*. Phys. Rev. B, **27**(8):4961–4965, 1983
- [110] Mahan, J. E., K. M. Geib, G. Y. Robinson und R. G. Long: *A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces*. J. Vac. Sci. Technol., A, **8**(5):3692–3700, 1990
- [111] Larsen, P. K. und P. J. Dobson: *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Band **188** der Reihe *NATO ASI Series B*. Plenum Press, New York London, 1988. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [112] Joyce, B. A., J. H. Neave, P. J. Dobson und P. K. Larsen: *Analysis of reflection high-energy electron-diffraction data from reconstructed semiconductor surfaces*. Phys. Rev. B, **29**(2):814–819, 1984
- [113] Pukite, P. R., P. I. Cohen und S. Batra: *The contribution of atomic steps to reflection high energy electron diffraction from semiconductor surfaces*. In: Larsen, P. K. und P. J. Dobson (Herausgeber): *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Band **188** der Reihe *NATO ASI Series B*, Seiten 427–447. Plenum Press, New York London, 1988
- [114] Nishikawa, S. und S. Kikuchi: *Diffraction of Cathode Rays by Mica*. Nature, **121**(3061):1019–1020, 1928
- [115] Farrell, H. H. und C. J. Palmström: *Reflection high energy electron diffraction characteristic absences in GaAs(100) (2×4)-As: A tool for determining the surface stoichiometry*. J. Vac. Sci. Technol., B, **8**(4):903–907, 1990
- [116] Mae, K., V. V. Moshchalkov und Y. Bruynseraede: *Intensity profiles along the RHEED streaks for various thin film surface morphologies*. Thin Solid Films, **340**(1):145–152, 1999. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [117] Savage, D. E. und M. G. Lagally: *Quantitative studies of the growth of metals on GaAs(110) using RHEED*. In: Larsen, P. K. und P. J. Dobson (Herausgeber): *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Band **188** der Reihe *NATO ASI Series B*, Seiten 475–488. Plenum Press, New York London, 1988
- [118] Seguin, J. L., J. Suzanne, M. Bienfait, J. G. Dash und J. A. Venables: *Complete and Incomplete Wetting in Multilayer Adsorption: High-Energy Electron-Diffraction Studies of Xe, Ar, N₂, and Ne Films on Graphite*. Phys. Rev. Lett., **51**(2):122–125, 1983
- [119] Henzler, M. und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner-Studienbücher: Physik. B. G. Teubner, Stuttgart, 2. durchgesehene Auflage, 1994
- [120] Karger, M.: *Laserdeposition und In-situ-RHEED-Untersuchungen von YBa₂Cu₃O₇ als Grundlage für die Präparation von Mehrlagenbauelementen*. Dissertation, Technische Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig, 2009

- [121] Savage, D. E. und M. G. Lagally: *Reflection high-energy electron diffraction study of the growth of In on GaAs(110) at different temperatures*. J. Vac. Sci. Technol., B, **4**(4):943–954, 1986
- [122] Andrieu, S. und P. Fréhard: *What information can be obtained by RHEED applied on polycrystalline films?* Surf. Sci., **360**(1):289–296, 1996
- [123] Betz, V., B. Holzapfel und L. Schultz: *In situ reflection high energy electron bombardment analysis of biaxially oriented yttria-stabilized zirconia thin film growth on amorphous substrates*. Thin Solid Films, **301**(1-2):28–34, 1997
- [124] Russel, G. L.: *Practical Reflection Electron Diffraction*. Progress in Crystal Growth and Characterization, **5**(4):291–321, 1982
- [125] Borgschulte, A.: *Elektronenbeugungs- und Photoemissionsstudien an magnetischen und optischen Funktionsschichten*. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2003
- [126] Knelangen, M., V. Consonni, A. Trampert und H. Riechert: *In situ analysis of strain relaxation during catalyst-free nucleation and growth of GaN nanowires*. Nanotechnology, **21**(24):245705 – 245705–5, 2010
- [127] Wei, X. H., W. J. Jie, W. Huang, J. Zhu und Y. R. Li: *Effect of symmetry of substrate surfaces on the orientation and growth mode of ZnO films*. J. Cryst. Growth, **311**(8):2391–2396, 2009
- [128] Gao, C., H.-P. Schönherr und O. Brandt: *Reflection high-energy electron diffraction ϕ -scans for in situ monitoring the heteroepitaxial growth of Fe on GaN(0001) by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett., **97**(3):031906 – 031906–3, 2010
- [129] Brewer, R. T., J. W. Hartman, J. R. Groves, P. N. Arendt, P. C. Yashar und H. A. Atwater: *RHEED in-plane rocking curve analysis of biaxially-textured polycrystalline MgO films on amorphous substrates grown by ion beam-assisted deposition*. Appl. Surf. Sci., **175-176**:691–696, 2001
- [130] Litvinov, D., T. O'Donnel und R. Clarke: *In situ thin-film texture determination*. J. Appl. Phys., **85**(4):2151–2156, 1999
- [131] Brewer, R. T.: *Quantitative Biaxial Texture Analysis with Reflection High-Energy Electron Diffraction for Ion Beam-Assisted Deposition of MgO and Heteroepitaxy of Perovskite Ferroelectrics*. Dissertation, California Institute of Technology, 2004
- [132] Brewer, R. T., H. A. Atwater, J. R. Groves und P. N. Arendt: *Reflection high-energy electron diffraction experimental analysis of polycrystalline MgO films with grain size and orientation distributions*. J. Appl. Phys., **93**(1):205–210, 2003
- [133] Hartman, J. W., R. T. Brewer und H. A. Atwater: *Reflection high-energy electron diffraction analysis of polycrystalline films with grain size and orientation distributions*. J. Appl. Phys., **92**(9):5133–5139, 2002
- [134] Korte, U. und G. Meyer-Ehmsen: *Transmission Features in RHEED from flat surfaces*. Surf. Sci., **232**(3):367–378, 1990
- [135] Beeby, J. L.: *Theory of RHEED for General Surfaces*. Surf. Sci., **80**:56–61, 1979
- [136] Wood, C. E. C.: *RED intensity oscillations during MBE of GaAs*. Surf. Sci., **108**(2):L441–L443, 1981. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [137] Harris, J. J., B. A. Joyce und P. J. Dobson: *Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth of MBE*. Surf. Sci., **103**(1):L90–L96, 1981

- [138] Neave, J. H., B. A. Joyce, P. J. Dobson und N. Norton: *Dynamics of Film Growth of GaAs by MBE from RHEED Observations*. Appl. Phys. A, **31**(1):1–8, 1983
- [139] Joyce, B. A., P. J. Dobson, J. H. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen und B. Bølger: *RHEED studies of heterojunction and quantum well formation during MBE growth — from multiple scattering to band offsets*. Surf. Sci., **168**(1-3):423–438, 1986
- [140] Joyce, B. A., J. H. Neave, J. Zhang und P. J. Dobson: *RHEED intensity oscillations during MBE growth of III-V compounds - An overview*. In: Larsen, P. K. und P. J. Dobson (Herausgeber): *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Band **188** der Reihe *NATO ASI Series B*, Seiten 397–417. Plenum Press, New York London, 1988
- [141] Zhang, J., J. H. Neave, P. J. Dobson und B. A. Joyce: *Effects of Diffraction Conditions and Processes on RHEED Intensity Oscillations during the MBE Growth of GaAs*. Appl. Phys. A, **42**(4):317–326, 1987
- [142] Van Hove, J. M., C. S. Lent, P. R. Pukite und P. I. Cohen: *Damped Oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE*. J. Vac. Sci. Technol., B, **1**(3):741–746, 1983. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [143] Lent, C. S. und P. I. Cohen: *Diffraction from stepped surfaces I, Reversible surfaces*. Surf. Sci., **139**(1):121–154, 1984
- [144] Cohen, P. I., P. R. Pukite, J. M. Van Hove und C. S. Lent: *Reflection high energy electron diffraction studies of epitaxial growth on semiconductor surfaces*. J. Vac. Sci. Technol., A, **4**(3):1251–1258, 1986
- [145] Dobson, P. J., B. A. Joyce, J. H. Neave und J. Zhang: *Current Understanding and Applications of the RHEED intensity oscillation technique*. J. Cryst. Growth, **81**(1-4):1–8, 1987
- [146] Sudijono, J., M. D. Johnson, C. W. Snyder, M. B. Elowitz und B. G. Orr: *Surface Evolution during Molecular-Beam Epitaxy Deposition of GaAs*. Phys. Rev. Lett., **69**(19):2811–2814, 1992
- [147] Holmes, D. M., J. L. Sudijono, C. F. McConville, T. S. Jones und B. A. Joyce: *Direct evidence for the step density model in the initial stages of the layer-by-layer homoepitaxial growth of GaAs(111)A*. Surf. Sci. Lett., **370**(1):L173–L178, 1997
- [148] Shitara, T., D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave und B. A. Joyce: *Morphological model of reflection high-energy electron-diffraction intensity oscillations during epitaxial growth of GaAs(001)*. Appl. Phys. Lett., **60**(12):1504–1506, 1992
- [149] Clarke, S. und D. D. Vednesky: *Origin of Reflection High-Energy Electron-Diffraction Intensity Oscillations during Molecular-Beam Epitaxy: A Computational Modeling Approach*. Phys. Rev. Lett., **58**(21):2235–2238, 1987
- [150] Stoyanov, S.: *Layer growth of epitaxial films and superlattices*. Surf. Sci., **199**(1-2):226–242, 1988
- [151] Stoyanov, S. und M. Michailov: *Non-steady state effects in MBE: Oscillations of the step density at the crystal surface*. Surf. Sci., **202**(1-2):109–124, 1988
- [152] Horio, Y. und A. Ichimiya: *Dynamical diffraction effect for RHEED intensity oscillations: phase shift of oscillations for glancing angles*. Surf. Sci., **298**(2-3):261–272, 1993
- [153] Massies, J. und N. Grandjean: *Oscillation of the Lattice Relaxation in Layer-by-Layer Epitaxial Growth of Highly Strained Materials*. Phys. Rev. Lett., **71**(9):1411–1414, 1993
- [154] Ceschin, A. M. und J. Massies: *Strain induced 2D-3D growth mode transition in molecular beam epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs (001)*. J. Cryst. Growth, **114**(4):693–699, 1991

- [155] Neave, J. H., P. J. Dobson, B. A. Joyce und J. Zhang: *Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces - a new approach to surface diffusion measurements*. Appl. Phys. Lett., **47**(2):100–102, 1985
- [156] Lippmaa, M., N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, Y. Inaguma, M. Itoh und H. Koinuma: *Step-flow growth of SrTiO₃ thin films with a dielectric constant exceeding 10⁴*. Appl. Phys. Lett., **74**(23):3543–3545, 1999
- [157] Lewis, B. F., F. J. Grunthaner, A. Madhukar, T. C. Lee und R. Fernandez: *Reflection high energy electron diffraction intensity behavior during homoepitaxial molecular beam epitaxy growth of GaAs and implications for growth kinetics and mechanisms*. J. Vac. Sci. Technol., B, **3**(5):1317–1322, 1985
- [158] Madhukar, A., T. C. Lee, M. Y. Yen, P. Chen, J. Y. Kim, S. V. Ghaisas und P. G. Newman: *Role of surface kinetics and interrupted growth during molecular beam epitaxial growth of normal and inverted GaAs/AlGaAs(100) interfaces: A reflection high-energy electron diffraction intensity dynamics study*. Appl. Phys. Lett., **46**(12):1148–1150, 1985
- [159] Koster, G., G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla: *Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition*. Appl. Phys. Lett., **74**(24):3729–3731, 1999
- [160] Kuchling, H.: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig, 18., neubearbeitete Auflage, 2004
- [161] Hall, E. H.: *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*. Am. J. Math., **2**(3):287–292, 1879
- [162] Schaumburg, H.: *Sensoren*, Band **3** der Reihe *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1992
- [163] van der Pauw, L. J.: *A Method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Repts., **13**(1):1–9, 1958
- [164] van der Pauw, L. J.: *A Method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*. Philips Tech. Rev., **20**(8):220–224, 1958
- [165] Clarke, J. und A. I. Braginski (Herausgeber): *The SQUID Handbook Vol.1, Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*, Band **1**. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004
- [166] McElfresh, M.: *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*. Quantum Design, Inc., San Diego, USA, 1994. <http://www.qdusa.com/techsupport/index.html> (04.10.2010)
- [167] Saib, M.: *Imagerie Magnéto-Optique du retournement de l'aimantation dans des couches minces de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃*. Dissertation, Université de Caen, 2007. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [168] Schilling, M.: *Supraleitende Quanteninterferometer aus YBa₂Cu₃O₇*. Dissertation, Universität Hamburg, 1992
- [169] Rijnders, G. J. H. M., G. Koster, D. H. A. Blank und H. Rogalla: *In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure*. Appl. Phys. Lett., **70**(14):1888–1890, 1999
- [170] Karger, M., E. Heim, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED analysis of the epitaxial overgrowth of SrTiO₃ and YBa₂Cu₃O₇ films for multilayer devices*. In: *Applied Superconductivity 2003: Proceedings of the 6th European conference of Applied Superconductivity*, Sorrento, Italy, September 2003

- [171] Heuer, N.: *Automatisierung der Hochvakuumlaserdepositionsanlage*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2005. Betreuer: Alexander Hirsch, Erik Heim
- [172] Koppert, R.: *Herstellung und Charakterisierung von $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten auf SrTiO_3 -Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006. Betreuer: Alexander Hirsch
- [173] Koppert, R.: *$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und BaTiO_3 -Multilagen auf SrTiO_3 -Substraten*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006. Betreuer: Alexander Hirsch
- [174] Pilz, R.: *Herstellung und Charakterisierung von ScAlMgO_4 -Filmen auf Al_2O_3 -Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006. Betreuer: Alexander Hirsch
- [175] Fasold, H.: *Herstellung und Charakterisierung von BTO-Schichten auf SrTiO_3 - und NdGaO_3 -Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006. Betreuer: Alexander Hirsch
- [176] Wille, C.: *Herstellung und Charakterisierung von ZnO-Dünnschichten auf Al_2O_3 -Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2007. Betreuer: Alexander Hirsch
- [177] Wille, C.: *Untersuchung des Wachstums von Zinkoxid auf kubischen und hexagonalen Substratgittern*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2008. Betreuer: Alexander Hirsch
- [178] Fasold, H.: *Multiferroische Supergitter aus $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ / BaTiO_3* . Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2008. Betreuer: Alexander Hirsch
- [179] Basting, D. und G. Marowsky (Eds.): *Excimer Laser Technology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005
- [180] Lambda Physik Göttingen: *Excimer Laser LPX 300, Gebrauchsanleitung*, 1989
- [181] Rahe, C.: *Automatisierung des Excimer-Laser Betriebs*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2003
- [182] persönliche Information durch M. Schilling
- [183] Rosenbäck, V.: *Automatisierung der Substratheizung einer Laserdepositionsanlage*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2005
- [184] Terashima, T., Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki und H. Terauchi: *Reflection High-Energy Electron Diffraction Oscillations during Epitaxial Growth of High-Temperature Superconducting Oxides*. Phys. Rev. Lett., **65**(21):2684–2687, 1990
- [185] Chern, M. Y., A. Gupta und B. W. Hussey: *Layer-by-layer deposition of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_x$ films by pulsed laser ablation*. Appl. Phys. Lett., **60**(24):3045–3047, 1992
- [186] Karl, H. und B. Stritzker: *Reflection High-Energy Electron Diffraction Oscillations Modulated by Laser-Pulse Deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$* . Phys. Rev. Lett., **69**(20):2939–2942, 1992
- [187] Karger, M., A. Hirsch, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED-Untersuchungen an HTSL-Schichten*. In: *Fachtagung Kryoelektronische Bauelemente*, Goslar, 2004. Vortrag
- [188] Rijnders, G.: *The Initial Growth of Complex Oxides: Study and Manipulation*. Dissertation, University of Twente, 2001

- [189] Eason, R.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, 2006
- [190] Knoll, M. und E. Ruska: *Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik, I*. Annalen der Physik, **404**(5):607–640, 1932
- [191] Knoll, M. und E. Ruska: *Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik, II*. Annalen der Physik, **404**(6):641–661, 1932
- [192] Ruska, E.: *The development of the electron microscope and of electron microscopy*. Nobel Lectures, 1986
- [193] Reimer, L.: *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2. Auflage, 1978
- [194] persönliche Information durch D. Schulze Grachtrup
- [195] Förderreuther, A.: *Mechanische Eigenschaften von BaTiO₃-Keramiken unter mechanischer und elektrischer Belastung*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2003
- [196] Davis, G. M. und M. C. Gower: *Epitaxial growth of thin films of BaTiO₃ using excimer laser ablation*. Appl. Phys. Lett., **55**(2):112–114, 1989
- [197] Gong, J., M. Kawasaki, K. Fujito, U. Tanaka, N. Ishizawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, M. Kumagui, K. Hirai und K. Horguchi: *Heteroepitaxial Growth of c-Axis-Oriented BaTiO₃ Thin Films with an Atomically Smooth Surface*. Jpn. J. Appl. Phys., **32**(5A):L687–L689, 1993
- [198] Gmelin, L.: *Handbook of inorganic and organometallic chemistry*. Berlin: Chemie, 1925
- [199] Kurfiss, M. A.: *Laserdeposition und Röntgenbeugung optisch aktiver und magnetischer Schichten*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2001
- [200] Praus, R.: *Untersuchung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften epitaktisch gewachsener La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃-Schichten*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2000
- [201] Hollemann-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1995
- [202] Karger, M.: *Josephson Kontakte in Rampengeometrie aus YBa₂Cu₃O₇ mit ZnO-Barrieren*. Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2000
- [203] Kimizuka, N. und T. Mohri: *Structural classification of RAO₃(MO)_n compounds (R = Sc, In, Y, or Lanthanides; A = Fe(III), Ga, Cr, or Al; M = Divalent Cation; n = 1 – 11)*. J. Solid State Chem., **78**(1):98–107, 1989
- [204] Hellman, E. S., C. D. Brandle, L. F. Schneemeyer, D. Wiesmann, I. Brener, T. Siegrist, G. W. Berkstresser, D. N. E. Buchanan und E. Hartford: *ScAlMgO₄: an oxide substrate for GaN Epitaxy*. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, 1996
- [205] Phillips, J. M.: *Substrate selection for high-temperature superconducting thin films*. J. Appl. Phys., **79**(4):1829–1848, 1996. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [206] Robin, I. C., P. Marotel, A. H. El-Shaer, V. Petukhov, A. Bakin, A. Waag, M. Lafossas, J. Garcia, M. Rosina, A. Ribeaud, S. Brochen, P. Ferret und G. Feuillet: *Compared optical properties of ZnO heteroepitaxial, homoepitaxial 2D layers and nanowires*. J. Cryst. Growth, **311**(7):2172–2175, 2009
- [207] Norton, M. G., S. R. Summerfelt und C. B. Carter: *Surface preparation for the heteroepitaxial growth of ceramic thin films*. Appl. Phys. Lett., **56**(22):2246–2248, 1990

- [208] Koster, G., B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla: *Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of SrTiO₃*. Mater. Sci. Eng., B, **56**(2-3):209–212, 1998
- [209] Pyrds, N., D. Cockburn, K. Rodrigo, I. L. Rasmussen, J. Knudsen und J. Schou: *Growth of thin films of TiN on MgO(100) monitored by high-pressure RHEED*. Appl. Phys. A, **93**(3):705–710, 2008
- [210] Koster, G., B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla: *Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide*. Appl. Phys. Lett., **73**(20):2920–2922, 1998. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [211] Leca, V.: *Heteroepitaxial growth of copper oxide superconductors by pulsed laser deposition*. Dissertation, University of Twente, 2003. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [212] Chaudhari, P., R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire und R. J. Gambino: *Critical-current measurements in epitaxial films of YBa₂Cu₃O_{7-x} compound*. Phys. Rev. Lett., **58**(25):2684–2686, 1987
- [213] Nassau, K. und A. E. Miller: *Strontium Titanate: an index to the literature on properties and the growth of single crystals*. J. Cryst. Growth, **91**(3):373–381, 1988
- [214] Yamanaka, S., Kurosaki K., T. Maekawa, T. Matsuda, S.-I. Kobayashi und M. Uno: *Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites*. J. Nucl. Mater., **344**(1):61–66, 2005
- [215] Shirane, G. und Y. Yamada: *Lattice-Dynamical Study of the 110° K Phase Transition in SrTiO₃*. Phys. Rev., **177**(2):858–863, 1969
- [216] Koster, G.: *Artificially layered oxides by pulsed laser deposition*. Dissertation, University of Twente, 1999
- [217] Padilla, J. und D. Vanderbilt: *Ab initio study of SrTiO₃ surfaces*. Surf. Sci., **418**(1):64–70, 1998
- [218] Bachelet, R., F. Sánchez, F. J. Palomares, C. Ocal und J. Fontcuberta: *Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃(001) substrate*. Appl. Phys. Lett., **95**(14):141915 – 141915–3, 2009
- [219] Sum, R., R. Lüthi, H. P. Lang und H.-J. Güntherodt: *Scanning force microscopy on polished single crystalline SrTiO₃(100) substrates used for high T_c superconductor thin film deposition*. Physica C: Superconductivity, **235–240**(1):621–622, 1994
- [220] Kawasaki, M., K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto und H. Koinuma: *Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface*. Science, **266**(5190):1540–1542, 1994
- [221] Kawasaki, M., A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto und H. Koinuma: *Atomic control of SrTiO₃ surface for perfect epitaxy of perovskite oxides*. Appl. Surf. Sci., **107**:102–106, 1996
- [222] Marti, W., P. Fischer, F. Altorfer, H. J. Scheel und M. Tadin: *Crystal structures and phase transitions of orthorhombic and rhombohedral RGaO₃ (R = La, Pr, Nd) investigated by neutron powder diffraction*. J. Phys.-Condens. Mat., **6**(1):127–135, 1994
- [223] Geller, S.: *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare Earth Scandates, Vanadates, Gallates, Orthochromites*. Acta Crystallogr. A, **10**:243–248, 1957
- [224] Utke, I., C. Klemenz, H. J. Scheel und P. Nüesch: *High-temperature X-ray measurements of gallates and cuprates*. J. Cryst. Growth, **174**(1-4):813–820, 1997

- [225] Erdei, S., L. E. Cross, F. W. Ainger und A. Bhalla: *Ca-Sr-Ga-Nb mixed oxide system for high temperature superconductor substrate applications*. J. Cryst. Growth, **139**(1-2):54–66, 1994
- [226] Uecker, R.: *Untersuchung zur Züchtung und Realstruktur der Hochtemperatursupraleiter-Substratkristalle NdGaO_3 , SrLaGaO_4 und SrPrGaO_4* . Dissertation, Universität Hannover, 2000. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [227] Ohnishi, T., K. Takahashi, M. Nakamura, M. Kawasaki, M. Yoshimoto und H. Koinuma: *A-site layer terminated perovskite substrate: NdGaO_3* . Appl. Phys. Lett., **74**(17):2531–2533, 1999
- [228] Kwon, C., Q. Li, X. X. Xi, S. Bhattacharya, C. Doughty, T. Venkatesan, H. Zhang, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, N. D. Spencer und K. Feldman: *High critical current densities in ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films sandwiched between $(\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ layers*. Appl. Phys. Lett., **62**(11):1289–1291, 1993
- [229] Hirsch, A., H. Fasold, R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -thin films with different Ca-concentrations using PLD with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2008. Posterbeitrag MA 32.23
- [230] Moeckley, B. H., S. E. Russek, D. K. Lathrop, R. A. Buhrman, J. Li und J. W. Mayer: *Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films on MgO: The effect of substrate preparation*. Appl. Phys. Lett., **57**(16):1687–1689, 1990
- [231] Dégardin, A. F., F. Houzé und A. J. Kreisler: *MgO substrate surface optimization for YBaCuO thin film growth*. IEEE Trans. Appl. Supercond., **13**(2):2721–2724, 2003
- [232] Maksimov, O., V. D. Heydemann, P. Fisher, M. Skowronski und P. A. Salvador: *Structural properties of SrO thin films grown by molecular beam epitaxy on LaAlO_3 substrates*. Appl. Phys. Lett., **89**(26):262903 – 262903–3, 2006
- [233] Mateika, D., H. Kohler, H. Laudan und E. Völkel: *Mixed-perovskite substrates for high- T_c superconductors*. J. Cryst. Growth, **109**(1-4):441–446, 1991
- [234] Tao, D. J., H. X. Wu, X. D. Xu, R. S. Yan, F. Y. Liu, A. P. B. Sinha, X. P. Jiang und H. L. Hu: *Czochralski growth of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$ single crystal*. Optical Materials, **23**(1):425–428, 2003
- [235] Chakoumakos, B. C., D. G. Schlom, M. Urbanik und J. Luine: *Thermal expansion of LaAlO_3 and $(\text{La},\text{Sr})(\text{Al},\text{Ta})\text{O}_3$, substrate materials for superconducting thin-film device applications*. J. Appl. Phys., **83**(4):1979–1982, 1998
- [236] Kronberg, M. L.: *Plastic deformation of single crystals of sapphire: Basal slip and twinning*. Acta Metall., **5**(9):507–524, 1957
- [237] Ching, W. Y. und Y.-N. Xu: *First-principles calculation of electronic, optical, and structural properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$* . J. Am. Ceram. Soc., **77**(2):404–411, 1994
- [238] Franzka, S.: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Reibung von Silicium- und Al_2O_3 -Einkristalloberflächen im Kontakt mit Silicium*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1999
- [239] Yoshimoto, M., T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura und A. Miyamoto: *Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication*. Appl. Phys. Lett., **67**(18):2615–2617, 1995
- [240] Wille, C., A. Hirsch, R. Pilz, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED Characterization of ZnO and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Regensburg, 2007. Posterbeitrag HL 46.54

- [241] Leszczynski, M., T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski und J. Major: *Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride*. J. Phys. D: Appl. Phys., **28**(4A):A149–A153, 1995
- [242] Richter, E., U. Zeimer, F. Brunner, S. Hagedorn, M. Weyers und G. Tränkle: *Boule-like growth of GaN by HVPE*. Phys. Status Solidi C, **7**(1):28–31, 2010
- [243] Staib Instrumente: *Instruction Manual - RHEED System RH 35*
- [244] k-Space Associates, Inc. *kSA: User Manual*, 2003
- [245] Hirsch, A., M. Karger, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED-Charakterisierung und elektrische Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2005. Vortrag TT 1.8
- [246] DME Nanotechnologie GmbH: *DME Rastersondenmikroskopie, Internetseite*, 2011. <http://dme-spm.de/>
- [247] Ackermann, J.: *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskopie Supra (VP) und ULTRA*. Carl Zeiss NTS GmbH, 2004
- [248] Philips: *MPD1880/HR Operation Manual*
- [249] Köhler, M.: *Nanotechnologie: Eine Einführung in die Nanostrukturtechnik*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [250] Koch, C. und T. J. Rinke: *Lithography: Theory and Application of Photore-sists, Developers, Solvents and Etchants*. MicroChemicals GmbH, 2008/2009. <http://www.microchemicals.com/brochure.html>
- [251] Hirsch, A., C. Wille, F. Ludwig und M. Schilling: *Optimization of PLD grown ZnO thin films using in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2008. Posterbeitrag HL 51.65
- [252] Ohtomo, A. und A. Tsukazaki: *Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO*. Semicond. Sci. Technol., **20**(4):S1–S12, 2005. sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [253] Chen, Y., D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu und T. Yao: *Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization*. J. Appl. Phys., **84**(7):3912–3918, 1998
- [254] Petukhov, V., A. Bakin, I. Tsiaoussis, J. Rothman, S. Ivanov, J. Stoemenos und A. Waag: *Implementation of ZnO/ZnMgO strained-layer superlattice for ZnO heteroepitaxial growth on sapphire*. J. Cryst. Growth, **323**(1):111–113, 2011
- [255] Minami, T., H. Sato, H. Nanto und S. Takata: *Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*. Jpn. J. Appl. Phys., **24**(10):L781–L784, 1985
- [256] Kaidashev, E. M., M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth und M. Grundmann: *High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition*. Appl. Phys. Lett., **82**(22):3901–3903, 2003
- [257] Tang, K., S. Gu, S. Li, J. Ye, S. Zhu, H. Chen, J. Liu, R. Zhang, Y. Shi und Y. Zheng: *Influence of thermally diffused aluminum atoms from sapphire substrate on the properties of ZnO epilayers grown by metal-organic chemical vapor deposition*. J. Vac. Sci. Technol., A, **29**(3):A106–A113, 2011

- [258] Ohgaki, T., Y. Kawamura, T. Kuroda, N. Ohashi, Y. Adachi, T. Tsurumi, F. Minami und H. Haneda: *Optical Properties of Heavily Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Molecular Beam Epitaxy*. Key Eng. Mater., **248**:91–94, 2003
- [259] Chen, Y., H.-J. Ko, S.-K. Hong und T. Yao: *Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃(0001) by using a MgO buffer layer*. Appl. Phys. Lett., **76**(5):559–561, 2000
- [260] Ogale, S. B. (Herausgeber): *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics*. Multifunctional Thin Film Series. Springer Science and Business Media, 2005
- [261] Bakin, A., A. El-Shaer, A. Che Mofor, M. Kreye, A. Waag, F. Bertram, J. Christen, M. Heuken und J. Stoimenos: *MBE growth of ZnO layers on sapphire employing hydrogen peroxide as an oxidant*. J. Cryst. Growth, **287**(1):7–11, 2006
- [262] El-Shaer, A., A. Bakin, A. Che Mofor, J. Stoimenos, B. Pécz und A. Waag: *Layer by layer growth of ZnO on (0001) sapphire substrates by radical-source molecular beam epitaxy*. Superlattices and Microstructures, **42**(1):158–164, 2007
- [263] Kato, K., I. Kawada und N. Kimizuka: *Die Kristallstruktur von YbFe₂O₄*. Z. Kristallogr., **141**(3-4):314–320, 1975
- [264] Uedono, A., T. Koida, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Z. Q. Chen, S. F. Chichibu und M. Koinuma: *Defects in ZnO thin films grown on ScAlMgO₄ substrates probed by a monoenergetic positron beam*. J. Appl. Phys., **93**(5):2481–2485, 2003
- [265] Ohtomo, A., K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, M. Koinuma und M. Kawasaki: *Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates*. Appl. Phys. Lett., **75**(17):2635–2637, 1999
- [266] Tang, H., J. Xu, Y. Dong, H. Lin und F. Wu: *Study on growth and characterization of ScAlMgO₄ substrate crystal*. J. Alloy. Compd., **471**(1):L43–L46, 2009
- [267] Kimizuka, N., T. Mohri, Y. Matsui und K. Siratori: *Homologous compounds, InFeO₃(ZnO)_m (m = 1 – 9)*. J. Solid State Chem., **74**(1):98–109, 1988
- [268] Obata, T., R. Takahashi, I. Ohkubo, M. Oshima, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma und Y. Matsumoto: *Epitaxial ScAlMgO₄(0001) films grown on sapphire substrates by flux-mediated epitaxy*. Appl. Phys. Lett., **89**(19):191910 – 191910–3, 2006
- [269] Ohashi, S., M. Lippmaa, N. Nakagawa, H. Nagasawa, H. Koinuma und M. Kawasaki: *Compact laser molecular beam epitaxy system using laser heating of substrate for oxide film growth*. Rev. Sci. Instrum., **70**(1):178–183, 1999
- [270] Katase, T., K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano und H. Hosono: *Fabrication of ScAlMgO₄ epitaxial thin films using ScGaO₃(ZnO)_m buffer layers and its application to lattice-matched buffer layer for ZnO epitaxial growth*. Thin Solid Films, **516**(17):5842–5846, 2008
- [271] Katase, T., K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano und H. Hosono: *Fabrication of Atomically Flat ScAlMgO₄ Epitaxial Buffer Layer and Low-Temperature Growth of High-Mobility ZnO Films*. Crystal Growth and Design, **10**(3):1084–1089, 2010
- [272] Blank, D. H. A., G. Koster, G. Rijnders, E. van Setten, P. Slycke und H. Rogalla: *Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition*. Appl. Phys. A-Mater., **69**(1):S17–S22, 1999

- [273] Madhukar, A., T. C. Lee, M. Y. Yen, P. Chen, J. Y. Kim, S. V. Ghaisas und P. G. Newman: *Role of surface kinetics and interrupted growth during molecular beam epitaxial growth of normal and inverted GaAs/AlGaAs(100) interfaces: A reflection high energy electron diffraction intensity dynamics study*. Appl. Phys. Lett., **46**(12):1148–1150, 1985
- [274] Rijnders, G., G. Koster, V. Leca, D. H. A. Blank und H. Rogalla: *Imposed layer-by-layer growth with pulsed laser interval deposition*. Appl. Surf. Sci., **168**(1):223–226, 2000
- [275] Blank, D. H. A., G. Koster, G. A. H. J. M. Rijnders, E. van Setten, P. Slycke und H. Rogalla: *Epitaxial growth of oxides with pulsed laser interval deposition*. J. Cryst. Growth, **211**(1):98–105, 2000
- [276] Karger, M. und M. Schilling: *Epitaxial properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on SrTiO₃ (001)*. Phys. Rev. B, **71**(7):075304 – 075304–4, 2005
- [277] McMitchell, S. R. C., Y. Y. Tse, H. Bouyanfif, T. J. Jackson, I. P. Jones und M. J. Lancaster: *Two-dimensional growth of SrTiO₃ thin films on (001) MgO substrates using pulsed laser deposition and reflection high energy electron diffraction*. Appl. Phys. Lett., **95**(17):174102 – 174102–3, 2009
- [278] Hirsch, A., C. Wille, H. Bremers, U. Rossow, A. Hangleiter, F. Ludwig und M. Schilling: *Imposed layer-by-layer growth of ZnO on GaN/sapphire substrates using pulsed laser interval deposition*. Thin Solid Films, **519**(22):7683–7685, 2011
- [279] Hamdani, F., A. Botchkarev, H. Tang, W. Kim und H. Morkoç: *Effect of buffer layer and substrate surface polarity on the growth by molecular beam epitaxy of GaN on ZnO*. Appl. Phys. Lett., **71**(21):3111 – 3111–3, 1997
- [280] Ko, H. J., Y. Chen, S. K. Hong und T. Yao: *MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN*. J. Cryst. Growth, **209**(4):816–821, 2000
- [281] Ataev, B. M., W. V. Lundin, V. V. Mamedov, A. M. Bagamadova und E. E. Zavarin: *Low-pressure chemical vapour deposition growth of high-quality ZnO films on epi-GaN/ α -Al₂O₃*. J. Phys.-Condens. Mat., **13**(9):L211–L214, 2001
- [282] Vispute, R. D., V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis und K. A. Jones: *Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices*. Appl. Phys. Lett., **73**(3):348, 1998
- [283] Kumar, M., R. M. Mehra, A. Wakahara, M. Ishida und A. Yoshida: *Pulsed laser deposition of epitaxial Al-doped ZnO film on sapphire with GaN buffer layer*. Thin Solid Films, **484**(1-2):174–183, 2005
- [284] An, S. J. und G.-C. Yi: *Near ultraviolet light emitting diode composed of n-GaN/ZnO coaxial nanorod heterostructures on a p-GaN layer*. Appl. Phys. Lett., **91**(12):123109 – 123109–3, 2007
- [285] Kim, S.-W., H.-K. Park, M.-S. Yi, N.-M. Park, J.-H. Park, S.-H. Kim, S.-L. Maeng, C.-J. Choi und S.-E. Moon: *Epitaxial growth of ZnO nanowall networks on GaN/ sapphire substrates*. Appl. Phys. Lett., **90**(3):033107 – 033107–3, 2007
- [286] Bayram, C., F. Hosseini Teherani, D. J. Rogers und M. Razeghi: *A hybrid green light-emitting diode comprised of n-ZnO/(InGaN/GaN) multi-quantum-wells/p-GaN*. Appl. Phys. Lett., **93**(8):081111 – 081111–3, 2008

- [287] Hirsch, A., C. Wille, F. Ludwig, M. Schilling, U. Rossow und A. Hangleiter: *Growth of ZnO thin films on lattice matched GaN buffered sapphire substrates using pulsed laser interval deposition with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Dresden, 2009. Vortrag HL 28.5
- [288] Hirsch, A., R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED-Characterization of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Dresden, 2006. Posterbeitrag MA 20.7
- [289] Hirsch, A., R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth of Manganite thin films on SrTiO_3 substrates using PLD with in-situ RHEED*. In: *Trends in Future Electronics: European Science Foundation*, Bordeaux, Frankreich, 2006. Workshop, Posterbeitrag
- [290] Biswas, A., M. Rajeswari, R. C. Srivastava, Y. H. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene und A. J. Millis: *Two-phase behavior in strained thin films of hole-doped manganites*. Phys. Rev. B, **61**(14):9665–9668, 2000
- [291] Xiong, Y. M., T. Chen, G. Y. Wang, X. H. Chen, X. Chen und C. L. Chen: *Raman spectra in epitaxial thin films of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33, 0.5$) grown on different substrates*. Phys. Rev. B, **70**(9):094407–094417, 2004
- [292] Hirsch, A., D. Menzel, A. M. Racu, P. Scheib, S. Weber, P. Lemmens, J. Schoenes, W. Brenig und M. Schilling: *Spectroscopic and thermodynamic characterization of epitaxially grown $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Regensburg, 2007. Posterbeitrag TT 21.12
- [293] Hirsch, A., H. Fasold, R. Koppert, C. Wille, D. Menzel, F. Ludwig, J. Schoenes und M. Schilling: *Growth and Characterization of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ Multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *THIOX, Thin Films For Novel Oxide Devices*, Sestri Levante, Italien, 2008. Posterbeitrag P03
- [294] Hirsch, A.: *Temperature dependent MOKE investigation of PLD grown epitaxial manganite thin films*. European Science Foundation, 2008. Abschlussbericht *Exchange Grant* (reference number: 2004), sowie darin enthaltene Literaturangaben
- [295] Liu, H. L., K. Y.-J. Zhang, L. C. Wu, L. Uba, S. Uba, W. J. Chang, J.-Y. Lin und L. M. Wang: *Optical and magneto-optical studies of $(\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3})\text{MnO}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{and Ce}$) thin films*. J. Magn. Magn. Mater., **304**(1):e303–e305, 2006
- [296] Watanabe, Y., Y. Matsumoto, H. Kunitomo, M. Tanamura und E. Nishimoto: *Crystallographic and Electrical Properties of Epitaxial BaTiO_3 Film Grown on Conductive and Insulating Perovskite Oxides*. Jpn. J. Appl. Phys., **33**(9B):5182–5186, 1994
- [297] Zhang, J., D. Cui, H. Lu, Z. Chen, Y. Zhou, L. Li, G. Yang, S. Martin und P. Hess: *Structural Behavior of Thin BaTiO_3 Film Grown at Different Conditions by Pulsed Laser Deposition*. Jpn. J. Appl. Phys., **36**(1A):276–283, 1997
- [298] Beckers, L., J. Schubert, W. Zander, J. Ziesmann, A. Eckau, P. Leinenbach und Ch. Buchal: *Structural and optical characterization of epitaxial waveguiding BaTiO_3 thin films on MgO* . J. Appl. Phys., **83**(6):3305–3310, 1998
- [299] Beckers, L.: *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer ferroelektrischer Schichten für optische Anwendungen*. Dissertation, Universität Köln, 1998
- [300] Fasold, H., A. Hirsch, R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and BaTiO_3 thin films and multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Regensburg, 2007. Posterbeitrag MA 15.6

- [301] Hirsch, A., H. Fasold, R. Koppert und M. Schilling: *Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and BaTiO_3 thin films and multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *THIOX, Thin Films For Novel Oxide Devices*, Sant Feliu de Guixols, Spanien, 2007. Posterbeitrag
- [302] Hirsch, A., H. Fasold, R. Koppert, C. Wille, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth and characterization of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and BaTiO_3 multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2008. Vortrag MA 20.15
- [303] Köbernik, G.: *Präparation und Charakterisierung ferroelektrischer perowskitischer Multilagen*. Dissertation, Universität Dresden, 2004
- [304] Weber, S.: *Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie an seltenen Erd-Hydriden und Manganaten*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2009
- [305] Mathews, S., R. Ramesh, T. Venkatesan und J. Benedetto: *Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures*. *Science*, **276**(11):238–240, 1997
- [306] Weiss, P.: *L'hypothèse é du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, **6**(1):661–690, 1907
- [307] Stoner, E. C.: *Atomic moments in ferromagnetic metals and alloys with non-ferromagnetic elements*. *Philos. Mag.* 7, **15**(101):1018–1034, 1933
- [308] Zhou, W. und Z. L. Wang: *Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications*. Springer, 2006
- [309] Basov, N. G., V. A. Danilychev, Yu. M. Popov und D. D. Khodkevich: *Laser operating in the vacuum region of the spectrum by excitation of liquid xenon with an electron beam*. *J. Exp. Theor. Phys.*, **12**:329–331, 1970
- [310] Searels, S. K. und G. A. Hart: *Stimulated Emission at 281.8 nm from XeBr*. *Appl. Phys. Lett.*, **27**(4):243–245, 1975
- [311] Basting, D., K. Pippert und U. Stamm: *History and future prospects of excimer lasers*. In: Miyamoto, I., Y. F. Lu, K. Sugioka und J. J. Dubowski (Herausgeber): *2nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, Band **4426**, Seiten 14–22, 2002
- [312] Gerthsen, C. und D. Meschede: *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 22. Auflage, 2005
- [313] Wang, Y.: *Excimer Laser unterstützte Prozesse für die Siliziumtechnologie*. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 2002
- [314] Cotell, C. M., J. S. Horwitz, J. A. Sprague, R. C. Y. Auyeung, P. D'Antonio und J. Konnert: *Microstructural development of thin films grown by pulsed laser deposition*. *Mater. Sci. Eng., B*, **32**(3):221–230, 1995
- [315] Lehnert, H., H. Boysen, P. Dreier und Y. Yu: *Room temperature structure of LaAlO_3* . *Z. Kristallogr.*, **215**(3):145–147, 2000
- [316] Hayward, S. A., F.D. Morrison, S.A.T. Redfern, E. K. H. Salje, J. F. Scott, K. S. Knight, S. Tarantino, A. M. Glazer, V. Shuvaeva, P. Daniel, M. Zhang und M. A. Carpenter: *Transformation processes in LaAlO_3 : Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies*. *Phys. Rev. B*, **72**(5):054110 – 054110–17, 2005
- [317] Lehnert, H., H. Boysen, J. Schneider, F. Frey, D. Hohlwein, P. Radaelli und H. Ehrenberg: *A powder diffraction study of the phase transition in LaAlO_3* . *Z. Kristallogr.*, **215**(9):536–541, 2000

- [318] Hirsch, A.: *Messungen zur Fotoleitung im Fern-Infrarot an GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen in quantisierenden Magnetfeldern*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2003
- [319] Manos, D. M. und D. L. Flamm: *Plasma Etching*. Academic Press, 1989
- [320] Hirsch, A. und F. Ludwig: *Applications of DME 95-50 scanner for sample characterization in thin film technology and bioanalytics*. In: *Proceedings of the 4th European SPM User Meeting (Danish Micro Engineering)*, Burg Staufenberg, 2006. Eingeladener Vortrag

Veröffentlichungen

Teilergebnisse aus der Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik der Technischen Universität Braunschweig, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Veröffentlichungen:

- Hirsch, A., C. Wille, H. Bremers, U. Rossow, A. Hangleiter, F. Ludwig und M. Schilling: *Imposed layer-by-layer growth of ZnO on GaN/sapphire substrates using pulsed laser interval deposition*. Thin Solid Films, **519**(22):7683–7685, 2011
- Hirsch, A.: *Temperature dependent MOKE investigation of PLD grown epitaxial manganese thin films*. In: Abschlussbericht *Exchange Grant* (reference number: 2004), European Science Foundation, 2008
- Helmecke, O., A. Hirsch, P. Behrens und H. Menzel: *Microstructured reaction areas for the deposition of silica*. Colloid. Polymer. Sci., **286**(2), 225–231, 2008
- Helmecke, O., A. Hirsch, P. Behrens und H. Menzel: *Influence of polymeric additives on biomimetic silica deposition on patterned microstructures*. J. Colloid Interface Sci., **321**(1), 44–51, 2008
- Stellmach, C., G. Vasile, A. Hirsch, R. Bonk, Y. B. Vasilyev, G. Hein, C. R. Becker und G. Nachtwei: *Time- and spectrally resolved terahertz photoconductivity of quantum Hall systems*. Phys. Rev. B, **76**(3), 035341, 2007
- Stellmach, C., Y. B. Vasilyev, R. Bonk, A. Hirsch, N. G. Kalugin, G. Hein, C. R. Becker und G. Nachtwei: *Time- and Spectrally Resolved THz Photoconductivity in Quantum Hall Devices*. Nonequilibrium Carrier Dynamics in Semiconductors, Springer Proceedings in Physics (SPP) **110**, 95–98, 2006
- Stellmach, C., R. Bonk, Y. B. Vasilyev, A. Hirsch, G. Hein, C. R. Becker und G. Nachtwei: *Terahertz photoconductivity in GaAs/AlGaAs and HgTe/HgCdTe quantum Hall devices*. Phys. Status Solidi C, **3**(7), 2510–2513, 2006
- Stellmach, C., A. Hirsch, G. Nachtwei, Y. B. Vasilyev, N. G. Kalugin und G. Hein: *Fast terahertz detectors with spectral tunability based on quantum Hall Corbino devices*. Appl. Phys. Lett., **87**(13), 133504–133504-3, 2005

- Hirsch, A., C. Stellmach, N. G. Kalugin, G. Hein, Y. B. Vasilyev und G. Nachtwei: *Short decay times of the THz photoresponse in quantum Hall Corbino detectors with spectral tunability*. AIP Conf. Proc., **772**, 1222–1223, 2005
- Stellmach, C., A. Hirsch, N. G. Kalugin, G. Hein, B. E. Sağol und G. Nachtwei: *Gate-tunable THz detector based on a quantum Hall device*. Semicond. Sci. Technol. **19**(4), 454–456, 2004
- Buß, A., G. Nachtwei, N. G. Kalugin, B. E. Sağol, C. Stellmach, A. Hirsch und G. Hein: *Relaxation oscillations in a bistable quantum Hall system*. Semicond. Sci. Technol. **19**(4), 40–42, 2004
- Hirsch, A.: *Messungen zur Fotoleitung im Fern-Infrarot an GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen in quantisierenden Magnetfeldern*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2003
- Kalugin, N. G., B. E. Sağol, C. Stellmach, A. Buß, A. Hirsch, G. Nachtwei und G. Hein: *Relaxation oscillations and dynamical properties of a bistable quantum Hall system*. Int. J. Nanosci., **2**(6), 559–564, 2003
- Kalugin, N. G., B. E. Sağol, A. Buß, A. Hirsch, C. Stellmach, G. Hein und G. Nachtwei: *Relaxation oscillations and dynamical enhancement of the breakdown hysteresis in quantum Hall systems with Corbino geometry*. Phys. Rev. B, **68**(12), 125313, 2003

Vorträge und Tagungsbeiträge:

- Hirsch, A., C. Wille, F. Ludwig, M. Schilling, U. Rossow und A. Hangleiter: *Growth of ZnO thin films on lattice matched GaN buffered sapphire substrates using pulsed laser interval deposition with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Dresden, 2009. Vortrag HL 28.5
- Hirsch, A., H. Fasold, R. Koppert, C. Wille, D. Menzel, F. Ludwig, J. Schoenes und M. Schilling: *Growth and Characterization of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ Multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *THIOX, Thin Films For Novel Oxide Devices*, Sestri Levante, Italien, 2008. Posterbeitrag P03
- Hirsch, A., H. Fasold, R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -thin films with different Ca-concentrations using PLD with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2008. Posterbeitrag MA 32.23
- Hirsch, A., C. Wille, F. Ludwig und M. Schilling: *Optimization of PLD grown ZnO thin films using in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2008. Posterbeitrag HL 51.65
- Hirsch, A., F. Fasold, R. Koppert, C. Wille, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth and characterization of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and BaTiO_3 multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2008. Vortrag MA 20.15

- Hirsch, A., H. Fasold, R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and BaTiO_3 thin films and multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *THIOX, Thin Films For Novel Oxide Devices*, Sant Feliu de Guixols, Spanien, 2007. Posterbeitrag
- Wille, C., A. Hirsch, R. Pilz, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED Characterization of ZnO and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Regensburg, 2007. Posterbeitrag HL 46.54
- Hirsch, A., D. Menzel, A. M. Racu, P. Scheib, S. Weber, P. Lemmens, J. Schoenes, W. Brenig und M. Schilling: *Spectroscopic and thermodynamic characterization of epitaxially grown $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Regensburg, 2007. Posterbeitrag TT 21.12
- H. Fasold, Hirsch, A., R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and BaTiO_3 thin films and multilayers using PLD with in-situ RHEED*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Regensburg, 2007. Posterbeitrag MA 15.6
- Hirsch, A. und F. Ludwig: *Applications of DME 95-50 scanner for sample characterization in thin film technology and bioanalytics*. In: *Proceedings of the 4th European SPM User Meeting (Danish Micro Engineering)*, Burg Staufenberg, 2006. Eingeladener Vortrag
- Vasile, G., C. Stellmach, Y. B. Vasilyev, A. Hirsch, G. Hein, R. R. Gerhardtts und G. Nachtwei: *Experimental and Numerical Investigations of the THz Photoconductivity of QH Systems with Corbino geometry*. In: *Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM-2006)*, Turin, Italien, 2006. Posterbeitrag WeP-26
- Hirsch, A., R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *Growth of Manganite thin films on SrTiO_3 substrates using PLD with in-situ RHEED*. In: *Trends in Future Electronics: European Science Foundation*, Bordeaux, Frankreich, 2006. Workshop, Posterbeitrag
- Hirsch, A., R. Koppert, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED-Characterization of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Dresden, 2006. Posterbeitrag MA 20.7
- Vasile, G., C. Stellmach, Y. B. Vasiliev, A. Hirsch, G. Hein, R. R. Gerhardtts und G. Nachtwei: *Experimental and Numerical Investigations of the Terahertz Photoconductivity of QH-Systems*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Dresden, 2006. Posterbeitrag HL 9.100
- Kalugin, N. G., C. Stellmach, Y. B. Vasilyev, A. Hirsch, G. Hein, B. E. Sağol und G. Nachtwei: *Spectral and Temporal Resolution of THz Detectors based on Quantum Hall Devices with various Geometries*. In: *Proceedings of the Materials Research Society Spring Meeting*, 0891-EE04-06.1, 2006
- Hirsch, A.: *Oxidische Dünnschichten für Sensoren*. Vortrag beim 1. Treffen des Arbeitskreises Rastersondenmikroskopie der Technischen Universität Braunschweig, 2005

- Kalugin, N. G., C. Stellmach, A. Hirsch, G. Nachtwei, G. Hein, B. E. Sağol and Y. B. Vasilyev: *Tunable and Fast THz Detectors based on Quantum Hall Devices with various geometries*. In: *Optical Terahertz Science and Technology Conference*, Orlando, USA, 2005
- Hirsch, A., M. Karger, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED-Charakterisierung und elektrische Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2005. Vortrag TT 1.8
- Stellmach, C., Y. B. Vasilyev, A. Hirsch, G. Hein und G. Nachtwei: *Echtzeitmessung der Relaxation des Photosignals von Quanten-Hall-Terahertz-Detektoren in Corbino-Geometrie*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Berlin, 2005. Posterbeitrag HL 58.11
- Karger, M., A. Hirsch, F. Ludwig und M. Schilling: *In-situ RHEED-Untersuchungen an HTSL-Schichten*. In: *Fachtagung Kryoelektronische Bauelemente*, Goslar, 2004. Vortrag
- Stellmach, C., Y. B. Vasilyev, A. Hirsch, G. Hein und G. Nachtwei: *Fast relaxation of the THz photoconductivity in quantum Hall Corbino devices with spectral tunability*. In: *Proceedings of the QHSQM Conference*, Hamburg, 2004
- Hirsch, A., C. Stellmach, J. M. Guldbakke, G. Hein und G. Nachtwei: *Untersuchungen an QH-FIR-Detektoren in Mäander- und Corbino-Geometrie*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung, Regensburg*, 2004. Posterbeitrag HL 12.42
- Kalugin, N. G., B. E. Sağol, C. Stellmach, A. Buß, A. Hirsch, G. Hein und G. Nachtwei: *Relaxation oscillations and dynamical enhancement of the breakdown hysteresis in quantum Hall systems with Corbino geometry*. In: *Proceedings of the 11th International Symposium Nanostructures: Physics and Technology*, St. Petersburg, Russland, 2003
- Buß, A., N. G. Kalugin, B. E. Sağol, C. Stellmach, A. Hirsch, G. Nachtwei und G. Hein: *Relaxation oscillations in a quantum Hall device influenced by the dynamic breakdown hysteresis of the QHE*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Dresden, 2003. Posterbeitrag HL 49.4
- Stellmach, C., A. Hirsch, N. G. Kalugin, H.-W. Hübers, S. G. Pavlov, B. E. Sağol, G. Hein und G. Nachtwei: *Time-resolved far-infrared laser spectroscopy of quantum Hall systems*. In: *Verhandlungen der DPG Frühjahrstagung*, Dresden, 2003. Posterbeitrag HL 14.63

Betreute Studien- und Diplomarbeiten:

- Heuer, N.: *Automatisierung der Hochvakuumlaserdepositionsanlage*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2005
- Koppert, R.: *Herstellung und Charakterisierung von $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten auf SrTiO_3 -Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006

- Koppert, R.: *La_{1-x}Ca_xMnO₃- und BaTiO₃-Multilagen auf SrTiO₃-Substraten*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006
- Pilz, R.: *Herstellung und Charakterisierung von ScAlMgO₄-Filmen auf Al₂O₃-Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006
- Fasold, H.: *Herstellung und Charakterisierung von BTO-Schichten auf SrTiO₃ und NdGaO₃-Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006
- Xuesong, H.: *Aufbau eines Messkopfes für einen 4-Koeffizientenmessplatz*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2006
- Wille, C.: *Herstellung und Charakterisierung von ZnO-Dünnschichten auf Al₂O₃-Substraten*. Studienarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2007
- Wille, C.: *Untersuchung des Wachstums von Zinkoxid auf kubischen und hexagonalen Substratgittern*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2008
- Fasold, H.: *Multiferroische Supergitter aus La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ / BaTiO₃*. Diplomarbeit, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2008

Anhang

Anhang A

Grundlagen von Kristallgittern

Kristalline Materialien bestehen aus einer sich wiederholenden Anordnung von Atomen im Raum. Die Beschreibung der Struktur der Materialien ist über ein Kristallgitter möglich. Dieses ist definiert über eine unendlich ausgedehnte periodische Anordnung von Baugruppen gleicher Art im dreidimensionalen Raum.

Nachfolgend werden die theoretischen Grundlagen von Kristallgittern erläutert, d. h. die Struktur des Gitters im Ortsraum, die verschiedenen Kristallsysteme und Notationen sowie auf die Bezeichnung von Ebenen über *Millersche Indizes*. Die Darstellung erfolgt in zusammengefasster Form. Für einen detaillierten Überblick sei an dieser Stelle auf die Grundlagenbücher zur Festkörperphysik verwiesen [32–34].

A.1 Die Struktur von Einkristallen

Zur exakten Beschreibung einer Kristallstruktur im Raum sind zwei Dinge erforderlich: ein Gitter und eine Basis. Das Gitter beschreibt die periodische Anordnung von Punkten im Raum. Die Basis besteht aus einer Gruppe von Atomen. Für die Kristallstruktur wird die Gruppe von Atomen den Gitterpunkten zugeordnet.

Das Gitter sieht von jedem Punkt der Basis gleich aus. Es ist gegenüber Translationen invariant, d. h. alle Punkte des Kristallgitters sind über die folgende Translation erreichbar (vgl. z. B. [34]):

$$\vec{T} = u_a \vec{a}_a + u_b \vec{a}_b + u_c \vec{a}_c \quad (\text{A.1})$$

Dabei stehen u_a, u_b, u_c für ganze Zahlen. Die Vektoren $\vec{a}_a, \vec{a}_b, \vec{a}_c$ werden als primitive Translationen bzw. primitive Gittervektoren bezeichnet.¹

Abbildung A.1 zeigt beispielhaft die Darstellung einer primitiven Elementarzelle eines tetragonalen Kristalls. Dieses ist die Elementarzelle mit dem kleinsten Volumen, die von den primitiven Gittervektoren des direkten Gitters aufgespannt wird. Der Betrag der Gittervektoren entspricht den Gitterkonstanten der Kristallstruktur [33].

Jeder Kristallstruktur können mehrere gleichwertige Gitter zugeordnet werden. Die Beschreibung erfolgt gegebenenfalls über eine nicht primitive Einheitszelle und nicht primitive Gittervektoren.

¹Die entsprechenden Achsen im Kristall werden auch als a -, b - und c -Achse bezeichnet.

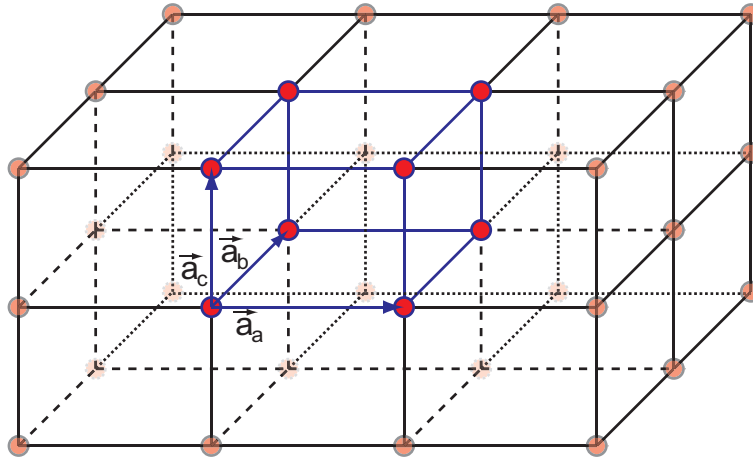


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der primitiven Elementarzelle (blau) eines tetragonalen Kristalls inklusive der primitiven Gittervektoren

A.2 Kristallsysteme

Grundsätzlich ist die Anzahl der möglichen Gittertypen nicht begrenzt. Die Gitter können jedoch durch Translationen und Symmetrioperationen ineinander übergeführt werden. Zur Beschreibung von Kristallen mit kugelsymmetrischer Basis im dreidimensionalen Raum existieren 14 verschiedene Gitter, die *Bravais*-Gitter.

Die möglichen Symmetrioperationen sind: Rotation, Spiegelung und Inversion. Alle Symmetrioperationen sind mit einem Gitterpunkt verknüpft. Die Rotation erfolgt um eine Achse, die durch einen Gitterpunkt führt. Dabei sind 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehachsen und deren Vielfache möglich. Die Spiegelung erfolgt an einer Ebene, die durch einen Gitterpunkt führt. Die Inversion setzt sich aus zwei hintereinander geschalteten Operationen zusammen: einer Drehung um 180° , gefolgt von einer Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht auf der Drehachse steht. Berücksichtigt man alle möglichen Symmetrioperationen, ergibt sich eine maximale Anzahl von 14 verschiedenen Gitterarten (vgl. Tabelle A.1) [33, 34].

Die 14 verschiedenen *Bravais*-Gitter lassen sich in 7 verschiedene Gittersysteme unterteilen: kubisch, tetragonal, rhombisch, monoklin, triklin, hexagonal und trigonal. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Längen der Vektoren bzw. der Winkel zwischen den Vektoren, welche die Einheitszelle aufspannen (vgl. Tabelle A.1) [33, 34].

In jedem Kristallsystem können verschiedenen Gitterarten vorkommen: primitiv, flächenzentriert, raumzentriert und basiszentriert. Nur die primitive Gitterart wird über eine primitive Elementarzelle beschrieben. Die übrigen Gitterarten haben nicht primitive Einheitszellen. Die Einteilung erfolgt anhand der Verteilung der atomaren Baugruppen der Kristallstruktur in der Einheitszelle. Die flächenzentrierte Gitterart hat Baugruppen in der Mitte der Außenflächen, die raumzentrierte Gitterart hat eine Baugruppe im dreidimensionalen Zentrum und die basiszentrierte Gitterart hat Baugruppen auf den Flächenmitten senkrecht zum Vektor \vec{a}_c .

Ist die Basis des Kristallsystems nicht kugelsymmetrisch, erhöht sich die Anzahl an möglichen Kristallstrukturen. Es existieren 230 *Raumgruppen*, die sich auf 32 *Punktgruppen* verteilen. Zur Beschreibung dieser Strukturen existieren zwei gängige Notationen: *Schoenflies* und *Herrmann-Mauguin*. Beide Notationen sind entsprechend bestimmten Symmetrioperationen klassifiziert (für Details vgl. z. B. [32]).

System	Gitter	Beschreibung	
	Arten	Winkel	Längen
kubisch	primitiv, fz, rz	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_a = a_b = a_c$
tetragonal	primitiv, rz	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_a = a_b \neq a_c$
rhombisch	primitiv, fz, rz, bz	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_a \neq a_b \neq a_c$
monoklin	primitiv, bz	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a_a \neq a_b \neq a_c$
triklin	primitiv	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a_a \neq a_b \neq a_c$
hexagonal	primitiv	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a_a = a_b \neq a_c$
trigonal	primitiv	$120^\circ \geq \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a_a = a_b = a_c$

Tabelle A.1: Übersicht über die 14 *Bravais*-Gitter. Die Gitter lassen sich in 7 Kristallsysteme aufteilen, die folgende Gitterarten besitzen können: primitiv, flächenzentriert *fz*, raumzentriert *rz* und basiszentriert *bz*. Die Größen a_a, a_b, a_c sowie α, β, γ repräsentieren die Längen der Gittervektoren bzw. die Winkel zwischen den Gittervektoren der Elementarzelle der jeweiligen Kristallstruktur.

A.3 Millersche Indizes

Über die *Millerschen Indizes* ist es möglich, die Lage einer Ebene im Raum anzugeben. Dies geschieht mithilfe der Achsenabschnittsform einer Ebenengleichung, bei der die Ebene über die Schnittpunkte mit den drei Achsen des Koordinatensystems definiert wird. Die *Millerschen Indizes* werden meist zur Angabe von Ebenen sowie Richtungen in Kristallen eingesetzt (vgl. Abbildung A.2).

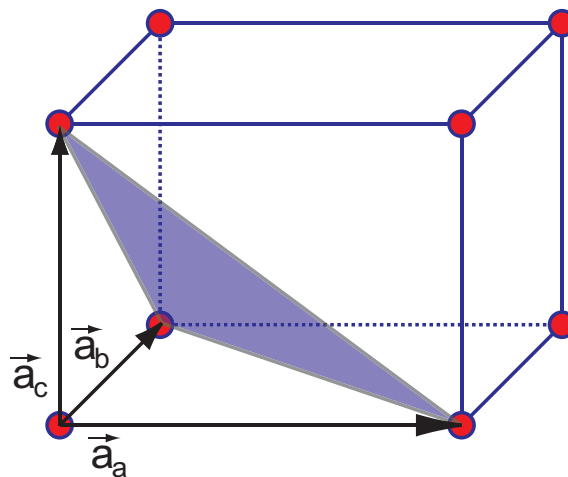


Abbildung A.2: Schematische Darstellung einer Ebene in einem rhombischen Kristall in Achsenabschnittsform. Die Gittervektoren sind in der Zeichnung markiert. Die *Millerschen Indizes* der Ebene lauten: $(hkl) = (111)$.

Die Angabe der Millerschen Indizes erfolgt in Klammern, deren Ausprägungen unterschiedliche Bedeutungen haben. Die Angabe einer spezifischen Ebene oder Ebenenschar erfolgt in runden Klammern. Eckige Klammern geben die Richtung eines Vektors an, der senkrecht auf dieser Ebene steht, d. h. die Richtung $[hkl]$ ist orthogonal zur Ebene (hkl) . Geschweifte bzw. dreieckige Klammern geben alle symmetrisch gleichwertigen Ebenen bzw. Richtungen an. Die Angabe $\{100\}$ bezeichnet z. B. alle Oberflächen eines kubischen Kristalls $((100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0)$ und $(00\bar{1})$). Die entsprechende Richtungsangabe wäre $\langle 100 \rangle$ [33].

Aus den *Millerschen Indizes* und der Länge der Gittervektoren des Kristallsystems lässt sich der Abstand zweier benachbarter Ebenen der Ebenenschar (hkl) berechnen [34]. Für ein kubisches Gitter mit den Basisvektoren der Länge a gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{A.2})$$

Für ein hexagonales Gitter mit den Basisvektoren der Länge a und c gilt:

$$d_{hkl} = \frac{\frac{1}{2}a}{\sqrt{\frac{1}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{al}{4c}\right)^2}} \quad (\text{A.3})$$

In hexagonalen (sowie trigonalen) Kristallsystemen wird zur Beschreibung der Ebenen und Richtungen optional ein vierter Index eingeführt [34]. Dieser kann aus den vorhandenen *Millerschen Indizes* berechnet werden. Für die Umrechnung gilt:

$$(hkl) \rightarrow (hkil) \quad \text{mit} \quad i = -h - k \quad (\text{A.4})$$

Bildungsvorschrift

Nachfolgend ist die Bildungsvorschrift für *Millersche Indizes* angegeben (vgl. dazu [33, 34]).

1. Bestimmung der Schnittpunkte der Ebene mit den Achsen

- Die Angabe der Schnittpunkte erfolgt in ganzen Zahlen, die deren Position in Vielfachen der Gittervektoren $\vec{a}_a, \vec{a}_b, \vec{a}_c$ angeben.
- Der Ursprung der Gittervektoren wird so gewählt, dass er nicht in der anzugebenden Ebene liegt.
- Ist die Ebene parallel zur Achse, existiert kein Schnittpunkt. In diesem Fall wird der Schnittpunktparameter mit ∞ angegeben.

2. Bildung der Kehrwerte

3. Erweitern der Brüche auf die drei kleinsten gemeinsamen ganzen Zahlen

- Kürzen ist nicht zulässig, falls die reziproken Zahlen kleiner als eins sind.
- Bei einem Schnittpunktparameter von ∞ lautet der Index 0.
- Liegt der Schnittpunkt im negativen Bereich, wird der Index mit einem horizontalen Strich über der Zahl gekennzeichnet.

4. Das bestimmte Zahlentripel h, k, l stellt die *Millerschen Indizes* dar.

Anhang B

Grundlagen der Beugungstheorie

Im Folgenden werden kurz die Grundlagen für die Beugung von Wellen an Kristallen skizziert. Zunächst werden die Bedingungen für die Entstehung von Beugungsreflexen unter bestimmten Richtungen und Winkeln erläutert. Dazu wird auf die *Bragg-Bedingung* sowie auf deren Äquivalent im *reziproken Raum*, die *Laue-Bedingung*, und deren geometrische Deutung in Form der *Ewald-Konstruktion* eingegangen. Die Intensität der Beugungsreflexe ist abhängig von weiteren Faktoren. Die Ursachen für unterschiedliche *relative Intensitäten der gebeugten Strahlen* werden erläutert. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in den Grundlagenbüchern zur Festkörperphysik (siehe z. B. [32–34]) bzw. zur Quantenmechanik (siehe z. B. [105, 106]).

B.1 Bragg-Bedingung

Für die Beugung von Wellen an Kristallen fand *William Lawrence Bragg* eine einfache Deutung in Form der später so genannten *Bragg-Bedingung*. Für die Ableitung betrachtete er den Kristall als eine Abfolge paralleler Netzebenen im Abstand von d_{hkl} , auf denen die Atome angeordnet sind. Von den eintreffenden Wellen wird an den Netzebenen ein Teil unter gleichem Winkel (θ) reflektiert. Ein anderer Teil durchdringt die Netzebene und wird an der darauf folgenden Netzebene teilweise reflektiert. Das Beugungsbild ergibt sich aus den Überlagerungen der an den einzelnen Netzebenen reflektierten Wellen.

In Abbildung B.1 wird obiger Zusammenhang zur Ableitung der *Bragg-Bedingung* schematisch skizziert. Ein Beugungsmaximum ergibt sich bei konstruktiver Überlagerung der Wellen, d. h. immer bei einem Gangunterschied (Δs), der einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht. Der Gangunterschied lässt sich aus dem Abstand der Netzebenen und dem Einfallswinkel mithilfe von geometrischen Überlegungen bestimmen (vgl. Abb. B.1) [34].

Damit ergibt sich die *Bragg-Bedingung* (vgl. Gleichung B.1). Diese gibt an, in welchen Richtungen gebeugte Strahlen zu finden sind:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \tag{B.1}$$

Die natürliche Zahl n wird auch als die Ordnung des gebeugten Reflexes bezeichnet. Des Weiteren ist zu erkennen, dass *Bragg*-Reflexion nur bei Wellenlängen auftritt, die kleiner oder gleich dem Netzebenenabstand des Kristalls sind [33].

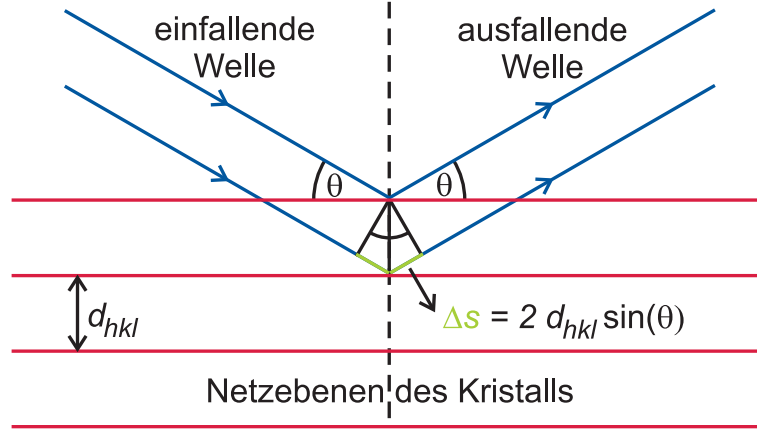


Abbildung B.1: Skizze zur Veranschaulichung der *Bragg*-Bedingung für die Beugung von Wellen an Kristallen

B.2 Reziproker Raum

Neben dem Kristallgitter im Ortsraum kann einer Kristallstruktur ein *reziprokes Gitter* im Fourierraum zugeordnet werden [33]. Zwischen den primitiven Translationen des reziproken Gitters ($\vec{b}_a, \vec{b}_b, \vec{b}_c$) und des direkten Gitters ($\vec{a}_a, \vec{a}_b, \vec{a}_c$) besteht folgender Zusammenhang [34]:

$$\vec{b}_a = 2\pi \frac{\vec{a}_b \times \vec{a}_c}{\vec{a}_a \cdot \vec{a}_b \times \vec{a}_c} \quad (\text{B.2})$$

$$\vec{b}_b = 2\pi \frac{\vec{a}_c \times \vec{a}_a}{\vec{a}_a \cdot \vec{a}_b \times \vec{a}_c} \quad (\text{B.3})$$

$$\vec{b}_c = 2\pi \frac{\vec{a}_a \times \vec{a}_b}{\vec{a}_a \cdot \vec{a}_b \times \vec{a}_c} \quad (\text{B.4})$$

Die Dimension der Gittervektoren ist $\frac{1}{\text{Länge}}$. Alle Punkte im reziproken Gitter sind durch folgende Translation erreichbar:

$$\vec{G} = h_a \vec{b}_a + h_b \vec{b}_b + h_c \vec{b}_c \quad (\text{B.5})$$

Dabei stehen h_a , h_b und h_c für ganze Zahlen. Jeder Punkt im Fourierraum kann als ebene Welle interpretiert werden [32]. Die Fourierdarstellung einer Funktion, die im Kristallgitter translationsinvariant ist, weist nur Komponenten bei reziproken Gittervektoren auf:

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{B.6})$$

Mit dem Modell des reziproken Gitters ist eine anschauliche Beschreibung von Beugungsphänomenen an Festkörpern möglich. Das Beugungsbild eines Kristalls stellt eine Abbildung des reziproken Gitters dar. In den folgenden Abschnitten wird diese Vorstellung weiter präzisiert.

B.3 Laue-Gleichungen

Für die Herleitung der *Laue*-Gleichungen geht man davon aus, dass der Kristall aus identischen Objekten aufgebaut ist, die regelmäßig auf einem Gitter angeordnet sind. Die einfallenden Wellen werden an diesen Objekten in jede Richtung gestreut. In Abbildung B.2 ist die Situation

für zwei Streuzentren dargestellt. Die Streuzentren sind durch eine primitive Translation \vec{a}_x des Kristallgitters verbunden. Man geht davon aus, dass die Wellen von großer Entfernung auf den Kristall einfallen und dadurch parallel auftreten [34]. Eine maximale Verstärkung der Streustrahlung erfolgt bei konstruktiver Interferenz, wenn der Wegunterschied Δs der Überlagerung der Strahlung einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

Der Wegunterschied ergibt sich nach Abbildung B.2 aus der Projektion von \vec{a}_x auf die Richtung des einfallenden bzw. des gebeugten Strahls. Die Berechnung erfolgt über das Skalarprodukt der Vektoren. Damit ergibt sich folgende Beugungsbedingung [34]:

$$\vec{a}_x \cdot (\vec{s}' - \vec{s}_0) = h_x \lambda, \quad \text{mit } x = a, b, c \quad (\text{B.7})$$

Die Vektoren \vec{s}_0 und \vec{s}' sind Einheitsvektoren, die die Richtungen des einfallenden bzw. des gebeugten Wellengangs repräsentieren. Die Größe h_x steht für eine ganze Zahl und λ für die Wellenlänge der Strahlung.

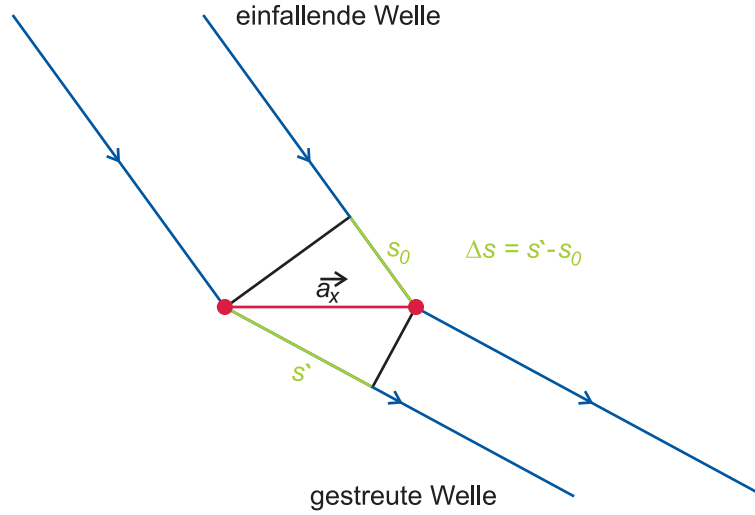


Abbildung B.2: Skizze zur Herleitung der *Laue*-Gleichungen für die Beugung von Wellen an Kristallen

Wird Gleichung B.7 unter der Verwendung nachfolgender Beziehung für die Wellenzahlvektoren umgeformt,

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{s} \quad (\text{B.8})$$

ergibt sich nach Aufteilung in die primitiven Translationen die *Laue*-Bedingung:

$$\vec{a}_a \cdot (\vec{k}' - \vec{k}_0) = 2\pi h_a \quad (\text{B.9})$$

$$\vec{a}_b \cdot (\vec{k}' - \vec{k}_0) = 2\pi h_b \quad (\text{B.10})$$

$$\vec{a}_c \cdot (\vec{k}' - \vec{k}_0) = 2\pi h_c \quad (\text{B.11})$$

Da die Strahlung in alle Richtungen gestreut wird, ergibt sich aus den Gleichungen, dass die Intensitätsmaxima der Streustrahlung bei den Schnittpunkten von drei Kegelmänteln liegen, die jeweils in Richtung der primitiven Gittertranslationen verlaufen [34].

Die *Laue*-Bedingung ist zur *Bragg*-Bedingung äquivalent [32]. Sie liefert über die *Ewald*-Konstruktion eine anschauliche Beschreibung der Beugung von Wellen an Einkristallen im reziproken Raum.

B.4 Ewald-Konstruktion

Paul Peter Ewald entwickelte aus den *Laue*-Gleichungen eine geometrische Konstruktionsvorschrift zur Ableitung der Kristallstruktur aus Beugungsexperimenten. Zum Verständnis der *Ewald*-Konstruktion müssen die *Laue*-Gleichungen in einer anderen Form geschrieben werden. Die Multiplikation beider Seiten der Gleichungen aus B.11 mit einem Vektor des reziproken Gitters (vgl. Gleichung B.5) ergibt nach Zusammenfassung folgende äquivalente Schreibweise für die *Laue*-Gleichungen [34]:

$$\Delta \vec{k} = \vec{G} \quad (\text{B.12})$$

Dies bedeutet, dass die Gesamtheit der reziproken Gittervektoren die Anzahl und die Positionen der potentiellen Beugungsreflexe bestimmt.

Die graphische Deutung der Beugungsbedingung von Gleichung B.12 ist für zwei Dimensionen in Abbildung B.3 dargestellt. Ausgehend von einem Punkt des reziproken Gitters wird der Wellenvektor \vec{k}_0 der einfallenden Strahlung eingezeichnet. Um diesen Vektor als Radius wird ein Kreis konstruiert. Die *Laue*-Bedingung (vgl. Gleichung B.12) ist immer am Schnittpunkt des Kreisrandes mit einem Punkt des reziproken Gitters erfüllt. In diesem Fall ergibt sich ein Beugungsreflex. In drei Dimensionen wird der Kreis zu einer Kugel, die *Ewald*-Kugel genannt wird [34].

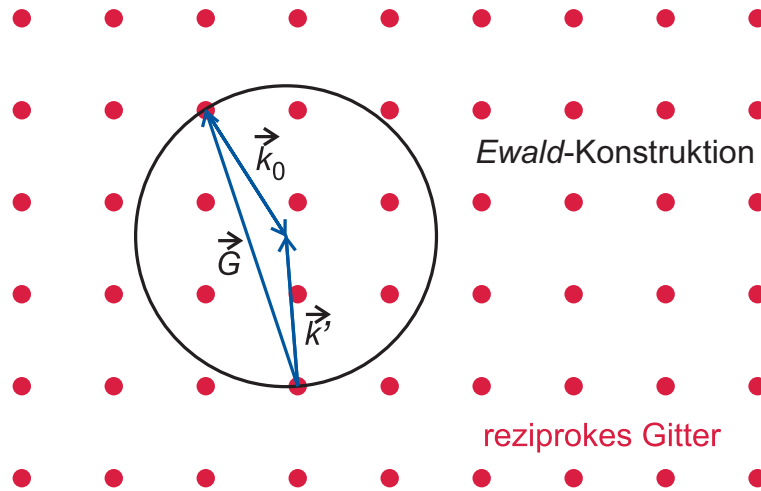


Abbildung B.3: Darstellung der *Ewald*-Konstruktion zur Veranschaulichung der Beugung von Wellen an Kristallen im reziproken Raum

In Abbildung B.3 sind der zugehörige Vektor des reziproken Gitters sowie der entsprechende Wellenzahlvektor \vec{G} der gestreuten Strahlung \vec{k}' eingezeichnet. Entsprechend der geometrischen Konstruktion weist der gebeugte Strahl in die Richtung $\vec{k}' = \vec{k}_0 + \vec{G}$. Der Radius der *Ewald*-Kugel entspricht dem Betrag der Wellenzahlvektoren und ergibt sich zu $\frac{2\pi}{\lambda}$. Der Winkel zwischen den beiden Wellenvektoren entspricht dem doppelten Winkel θ der einfallende Strahlung der *Bragg*-Bedingung [33].

B.5 Relative Intensität der gebeugten Strahlen

Neben den Richtungen der gestreuten Strahlung ist die relative Intensität der Beugungsreflexe wichtig. Da die Herleitungen der *Bragg*-Bedingung und der *Laue*-Bedingung ausschließlich auf der Periodizität und dem räumlichen Aufbau des Kristallgitters beruhen, sagen diese Bedingungen etwas über die Winkel aus, unter denen gebeugte Strahlen beobachtet werden können, jedoch nicht über die Intensität der einzelnen Reflexe. Die Intensität der Reflexe ist abhängig vom Aufbau der Kristallbasis, vom Streuverhalten der Atome und von der Umgebungstemperatur des Kristalls. Dies wird über Faktoren innerhalb der Streutheorie berücksichtigt. Der Aufbau der Kristallbasis und das Streuverhalten der einzelnen Atome werden über den *geometrischen Strukturfaktor* bzw. über den *atomaren Formfaktor* berücksichtigt. Der Einfluss der Umgebungstemperatur des Kristalls wird mittels des *Debye-Waller-Faktors* beschrieben [34].

Die Intensität eines gebeugten Reflexes ist proportional zum Betragsquadrat der Amplitude der gestreuten Welle [34].

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \quad (\text{B.13})$$

Die Amplitude der gestreuten Welle ist pro Volumenelement proportional zum Streupotenzial $S(\vec{r})$ am Ort (\vec{r}) des Kristalls. Die Gesamtamplitude ergibt sich aus dem Integral über das Volumen des Kristalls K_V multipliziert mit dem Phasenfaktor. Dies führt zu einer Streuamplitude F von:

$$F = \int_{K_V} S(\vec{r}) e^{i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} dV \quad (\text{B.14})$$

Die Richtungen, unter denen Beugungsreflexe beobachtet werden können, sind durch die Beugungsbedingung (vgl. Gleichung B.12) festgelegt. Berücksichtigt man zusätzlich, dass der Kristall aus N Einheitszellen mit dem Volumen E_z besteht, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$F = N \int_{E_v} S(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV = N F_{hkl} \quad (\text{B.15})$$

Dabei wird F_{hkl} als *geometrischer Strukturfaktor* bezeichnet [34]. Dieser ist über den Vektor \vec{G} mit den *Millerschen Indizes* für die Kennzeichnung der Ebenen im Kristall verknüpft. Über eine Aufteilung des Vektors \vec{r}

$$\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{r}_V \quad (\text{B.16})$$

in einen Anteil r_j , der auf die Position j im Kristallgitter weist, und einem Vektor \vec{r}_V , der ausgehend von der Position j als Funktionsargument den Wert des Streupotentials kennzeichnet, lässt sich die Gleichung für den geometrischen Strukturfaktor folgendermaßen umformulieren (vgl. [34]):

$$F_{hkl} = \sum_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \int S_j(\vec{r}_V) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_V} dV = \sum_j f_j e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{B.17})$$

Dabei bezeichnet f_j den *atomaren Formfaktor*, der das Streuverhalten der einzelnen Basisatome beschreibt.

Bei der Bestimmung des atomaren Formfaktors muss auch die Natur der gebeugten Welle berücksichtigt werden. Bei den Röntgenphotonen findet die Streuung an den Elektronen der Hülle der Gitteratome statt. Damit ist die räumliche Verteilung der Elektronen im Kristall $n(\vec{r}_V)$ von entscheidender Bedeutung für das Streupotential. Im Gegensatz dazu werden

Elektronen durch *Coulomb-Wechselwirkung* gestreut. Sie wechselwirken sowohl mit den Hüllenelektronen als auch mit den Kern der Atome. Damit ist die Ladungsverteilung im Kristall entscheidend. Als Streupotential dient in diesem Fall das Coulomb-Potential $V(\vec{r})$.

Der Einfluss der Temperatur auf die Intensitäten der gestreuten Reflexe ergibt sich aus dem zeitlichen Mittelwert des Strukturfaktors:

$$\overline{F_{hkl}} = \sum_j f_j \overline{e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r}_j + \vec{u}(t))}} = \left(\sum_j f_j \overline{e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}} \right) e^{i\vec{G} \cdot \vec{u}(t)} \quad (\text{B.18})$$

Dabei beschreibt $\vec{u}(t)$ die momentane Auslenkung eines Gitteratoms, welche durch die Umgebungstemperatur hervorgerufen wird. Aus obiger Gleichung lässt sich der von der Umgebungstemperatur abhängige Term aus der Summe extrahieren. Über eine Reihenentwicklung dieses Faktors und Mittelung (vgl. [34]) erhält man folgende Näherung:

$$\overline{e^{i\vec{G} \cdot \vec{u}}} \approx e^{-\frac{1}{6}|\vec{G}|^2 \cdot \overline{u^2}} \quad (\text{B.19})$$

Das Einsetzen der Näherung aus Gleichung B.19 in Gleichung B.18 ergibt nachfolgendes Ergebnis für den geometrischen Strukturfaktor, welches den Einfluss der Umgebungstemperatur berücksichtigt:

$$\overline{F_{hkl}} = \left(\sum_j f_j \overline{e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}} \right) e^{-\frac{1}{6}|\vec{G}|^2 \cdot \overline{u^2}} \quad (\text{B.20})$$

Der *Debeye-Waller-Faktor* wird über seinen Einfluss auf die Intensität der gebeugten Reflexe definiert und ergibt sich daher aus dem Betragsquadrat der Amplitude:

$$\overline{D_{hkl}(T)} = e^{-\frac{1}{3}|\vec{G}|^2 \cdot \overline{u^2}} \quad (\text{B.21})$$

Insgesamt bewirkt die Umgebungstemperatur eine Verringerung der Intensität der Reflexe und das Entstehen eines diffusen Hintergrunds zwischen den Reflexen. Eine Verbreiterung der Reflexe findet nicht statt [34].

Elektrische und magnetische Charakterisierung

In den nachfolgenden Abschnitten sind die Verfahren, die zur Bestimmung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Dünnschichten eingesetzt werden, dargestellt.

C.1 Ferromagnetismus und Ferroelektrizität

Zunächst werden im Folgenden Ferromagnetismus und Ferroelektrizität kurz beschrieben.

C.1.1 Ferromagnetismus

Ein ferromagnetisches Material ist dadurch gekennzeichnet, dass es unterhalb einer bestimmten Temperatur, der *Curie*-Temperatur, auch ohne Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes eine spontane makroskopische Magnetisierung aufweist. Oberhalb der *Curie*-Temperatur hat das Material keine spontane Magnetisierung mehr und ist nur über ein externes magnetisches Feld magnetisierbar. Dies wird als paramagnetischer Zustand bezeichnet. Im ferromagnetischen Zustand hat das Material eine hohe magnetische Permeabilität, die dazu führt, dass sich die magnetische Flussdichte im Inneren des Materials konzentriert bzw. erhöht wird [65].

Die makroskopische Magnetisierung einer Probe besteht aus der Summe der magnetischen Dipolmomente der einzelnen Atome des Festkörpers. Bei hohen Temperaturen ist die Richtung der magnetischen Dipolmomente zufällig verteilt und die makroskopische Magnetisierung ergibt sich zu Null. Eine Ausrichtung der magnetischen Dipole ist auch über ein externes magnetisches Feld möglich. In der ferromagnetischen Phase sind die magnetischen Dipolmomente auch ohne externes magnetisches Feld parallel angeordnet und es ergibt sich eine makroskopische Magnetisierung der Probe [65]. Atomare magnetische Dipolmomente gleicher Ausrichtung sind zu Domänen (*Weiss*-Bezirken) zusammengeordnet [66]. Die Domänen sind durch *Bloch*-Wände getrennt. Neben dem Ferromagnetismus gibt es noch weitere Phasen magnetischer Ordnung in Materialien wie den Antiferromagnetismus und den Ferrimagnetismus.

Bei einem ferromagnetischen Material ist der Zusammenhang zwischen der Magnetisierung M bzw. der magnetischen Flussdichte B und dem magnetischen Feld H nicht linear

(vgl. Abbildung C.1). Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden die vorhandenen magnetischen Domänen angeordnet. Es ergibt sich ein hysteretisches Verhalten. In einer nicht magnetisierten Probe liegen die magnetischen Domänen in willkürlicher Verteilung vor. Eine makroskopische Magnetisierung ist nicht vorhanden. Durch erstmaliges Anlegen eines magnetischen Feldes richten sich die Domänen gemäß der Richtung des magnetischen Feldes aus (*Neukurve*). Sind alle magnetischen Domänen parallel ausgerichtet, wird die Sättigungsmagnetisierung B_s erreicht. Wird das Magnetfeld wieder auf Null reduziert, verbleiben einige Domänen parallel ausgerichtet. Dadurch sinkt die Magnetisierung nicht auf Null, sondern verbleibt bei einem positiven Wert, der Remanenz B_r . Über eine Umkehrung der Richtung des Magnetfeldes und die sukzessive Erhöhung ist es möglich, die Probe komplett zu entmagnetisieren. Dies wird beim Wert H_c , der Koerzitivfeldstärke, erreicht. Über eine weitere Erhöhung des Magnetfeldes wird dann die Sättigungsmagnetisierung $-B_s$ erreicht. Die magnetischen Momente sind nun in entgegengesetzter Richtung parallel ausgerichtet [65, 66].

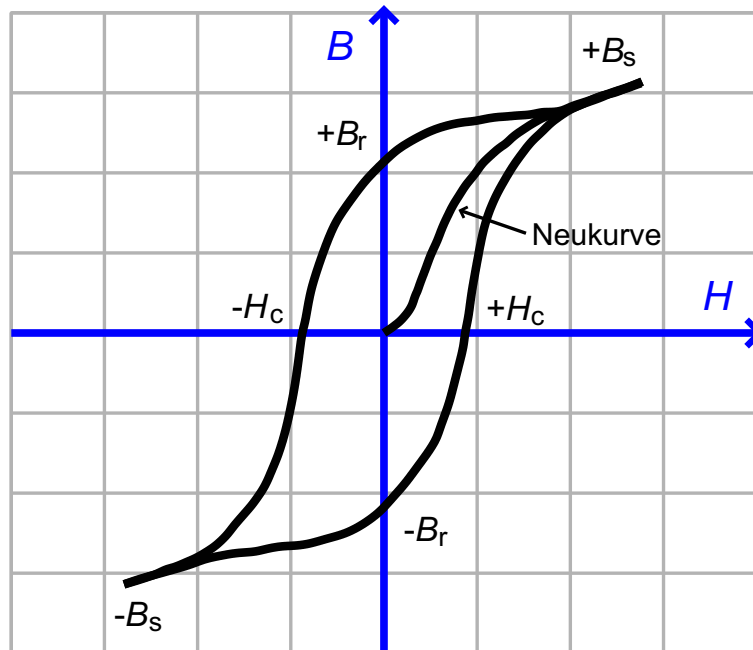


Abbildung C.1: Schematische Darstellung der ferromagnetischen Hystereseschleife (inklusive der *Neukurve*), d. h. der Abhängigkeit der Magnetisierung bzw. der magnetischen Flussdichte B von der magnetischen Feldstärke H (angelehnt an [65])

Für Anwendungen ist die Form der Hystereseschleife entscheidend. Ein Material mit einer quadratischen Hystereseschleife und zwei definierten Zuständen bei Raumtemperatur eignet sich z. B. zur Datenspeicherung. Ein Material mit einer schmalen Hysterese eignet sich hingegen für die Anwendung als schnell umschaltbares Kernmaterial in einem Transformator [65].

Grundlage der elementaren magnetischen Momente ist der Elektronenspin. Dabei ist die quantenmechanische Austauschwechselwirkung, die eine parallele Ausrichtung der Elektronenspins energetisch begünstigt, für die Entstehung des Ferromagnetismus verantwortlich. Zur Erklärung des Ferromagnetismus existieren zwei phänomenologische Theorien [65], die von Curie-Weiss [306] und die von Stoner [307]. Für Details sei an dieser Stelle auf diese Literaturangaben verwiesen.

C.1.2 Ferroelektrizität

Ein ferroelektrisches Material ist dadurch gekennzeichnet, dass es unterhalb einer bestimmten Temperatur, der *Curie*-Temperatur, ohne Anwesenheit eines elektrischen Feldes eine von Null verschiedene spontane elektrische Polarisierung aufweist. Die Richtung der Polarisierung kann durch ein elektrisches Feld umgekehrt werden. An der *Curie*-Temperatur erfolgt der Übergang in den paraelektrischen Zustand. In dieser Phase kann das Material nur über das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes polarisiert werden. Bei Wegfall des elektrischen Feldes verschwindet die Polarisierung [65].

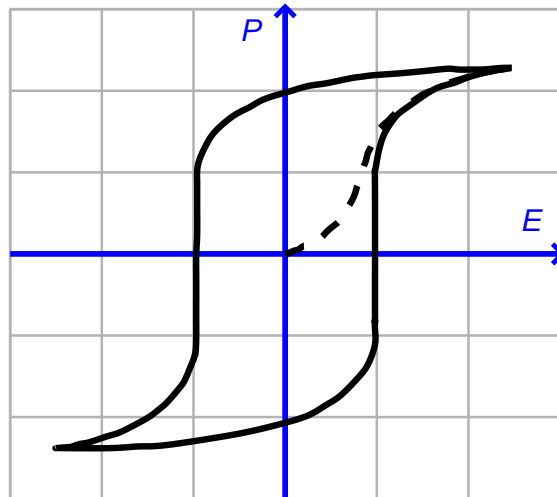


Abbildung C.2: Schematische Darstellung der ferroelektrischen Hystereseschleife, d.h. der Abhängigkeit der elektrischen Polarisierung P vom elektrischen Feld E (angelehnt an [67])

In ferroelektrischen Materialien ist die elektrische Polarisierung P bzw. die elektrische Verschiebungsdichte D eine nicht-lineare Funktion des elektrischen Feldes. Das Verhalten von P in Abhängigkeit von E ist analog zum Ferromagnetismus hysteretisch (vgl. Abbildung C.2). Auf atomarer Ebene besteht das ferroelektrische Material aus kleinen polaren Elementen, den elektrischen Dipolen. Dipole mit gleicher Ausrichtung sind zu Domänen angeordnet, welche durch Domänenwände voneinander getrennt werden. Der Gesamtwert für die Polarisierung entspricht der Summe der Dipolmomente und hängt damit von der Ausrichtung der einzelnen Domänen ab. Die Ausrichtung oder Umkehrung der Domänen kann durch ein elektrisches Feld erfolgen. Bei hohen Temperaturen wird die Ausrichtung der Domänen durch die thermische Energie zerstört [67].

Die Ferroelektrizität entsteht durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der verschieden geladenen Ionen in der Einheitszelle im ionischen Festkörper. Ionische Verbindungen sind dadurch, dass sie aus unterschiedlich geladenen Ionen bestehen, nur unter bestimmten Bedingungen stabil. Die Stabilisierung erfolgt durch die abstoßende kurz-reichweitige Wechselwirkung zwischen benachbarten Elektronenwolken. Dominiert diese Wechselwirkung, wird die Entstehung einer nicht-ferroelektrischen Struktur begünstigt. Beeinflussen unter bestimmten Bedingungen Kräfte im Zusammenhang mit der Polarisierung die Bindung, wird die Entstehung einer asymmetrischen Struktur begünstigt. Dadurch verändern die unterschiedlich geladenen Ionen in der Einheitszelle ihre Positionen und die Ladungsschwerpunkte der entgegengesetzt

geladenen Ionen fallen nicht mehr zusammen. In dem elektrisch isolierenden Kristall tritt eine Ladungstrennung auf. Die Einheitszelle wird zu einem polaren Element (elektrischer Dipol). Bei tiefen Temperaturen werden die Kräfte, die im Zusammenhang mit der Polarisierung entstehen, stärker und die Polarisierung ist auch ohne Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes vorhanden, der Kristall wird ferroelektrisch [65].

C.2 Verfahren zur elektrischen Charakterisierung

Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Schichten ist über Widerstandsmessungen in Kombination mit *Hall-Effekt*-Messungen möglich. Aus den Widerstandsmessungen lassen sich die materialspezifischen Kenngrößen *spezifischer Widerstand* ρ und *spezifische Leitfähigkeit* σ bestimmen. In Kombination mit den *Hall-Effekt*-Messungen sind zusätzlich die materialspezifischen Kenngrößen der Ladungsträgerdichte n und der Beweglichkeit μ der Ladungsträger ableitbar. Für die Messungen müssen die Schichten elektrisch kontaktiert werden.

Im Folgenden wird zunächst auf die *Messung des spezifischen Widerstands* und auf den *Hall-Effekt* sowie die Bestimmung der *Kenngrößen* für strukturierte Proben mit bekannten Abmessungen eingegangen. Anschließend werden das Prinzip der *Van-der-Pauw-Messungen* für unstrukturierte Proben sowie die Ableitung der *Kenngrößen* erläutert.

C.2.1 Messung des spezifischen Widerstandes

Der spezifische Widerstand ρ eines Materials lässt sich über die Messung des elektrischen Widerstands R bestimmen. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen den beiden Größen (vgl. z. B. [160]):

$$\rho = \frac{A}{l} R \quad (\text{C.1})$$

Dabei bedeuten A die Querschnittsfläche und l die Länge des Materials. Die Größe der spezifischen Leitfähigkeit σ ergibt sich zu:

$$\frac{1}{\sigma} = \rho \quad (\text{C.2})$$

Sind von einer Probe die Länge und die Querschnittsfläche genau bekannt, lassen sich über eine Messung von Strom und Spannung mittels des *Ohmschen* Gesetzes der Widerstand und daraus der spezifische Widerstand ρ bzw. die spezifische Leitfähigkeit σ bestimmen. Da die Abmessungen der Probe zur Bestimmung der spezifischen Kenngrößen genau bekannt sein müssen, muss für die Anwendung der Messmethode an Dünnschichten den Proben im Anschluss an das Wachstum eine Struktur aufgeprägt werden.

Abbildung C.3 zeigt eine schematische Darstellung der Widerstandsmessungen. Das strukturierte Material ist grau gefärbt, die entsprechenden Abmessungen sind angegeben. Der Strom fließt zwischen den Kontakte I_x der Brücke. Der Spannungsabfall wird jeweils über zwei Kontakte U_x registriert.

Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit von Ladungsträgern mit der Ladung q und den materialspezifischen Größen der Ladungsträgerdichte n und -beweglichkeit μ ist gegeben durch (vgl. z. B. [160]):

$$\sigma = qn\mu \quad (\text{C.3})$$

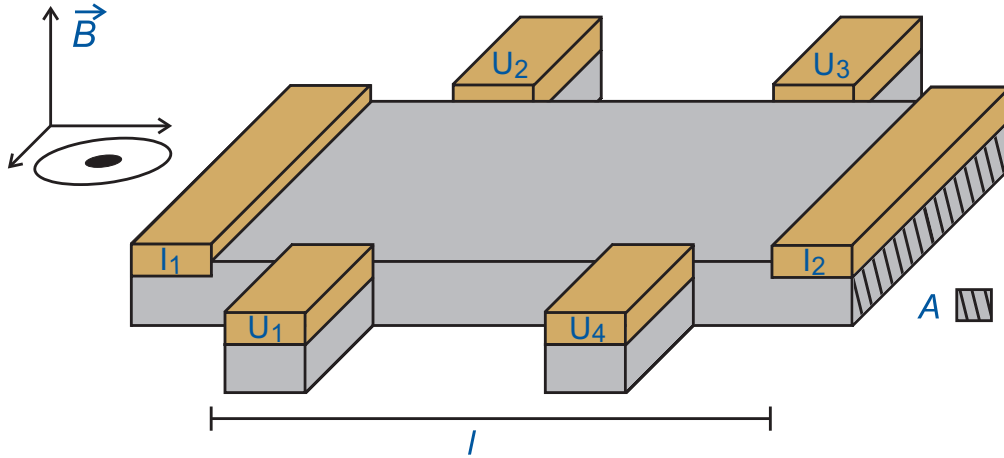


Abbildung C.3: Schematische Darstellung der Widerstands- und *Hall*-Effekt-Messungen an strukturierten Proben. Die Stromkontakte (I_1 und I_2) sowie die Kontakte zur Spannungsmessung (U_1 , U_2 , U_3 , U_4) sind goldfarben in der Skizze markiert. Außerdem sind die Länge l und die Querschnittsfläche A der strukturierten Probe angegeben. Die Richtung des für die *Hall*-Effekt-Messungen anzulegenden Magnetfeldes B ist markiert.

Da nach Gleichung C.3 die spezifische Leitfähigkeit sowohl von n als auch von μ abhängig ist, reicht die Widerstandsmessung allein nicht aus, um beide Größen zu bestimmen. Zur Messung wird die Probe in ein senkrecht zur Oberfläche gerichtetes Magnetfeld gebracht (vgl. Abbildung C.3). Zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte wird der *Hall*-Effekt benutzt, auf den im nachfolgenden Abschnitt eingegangen wird.

C.2.2 *Hall*-Effekt

Der klassische *Hall*-Effekt wurde im Jahre 1879 von *Edwin Herbert Hall* durch Untersuchungen an einem stromdurchflossenen dünnen Goldstreifen unter Einwirkung eines Magnetfeldes entdeckt [161].

Bringt man ein stromdurchflossenes Material mit lateraler Ausdehnung b in ein senkrecht zur Oberfläche gerichtetes Magnetfeld der Flussdichte \vec{B} , erfahren die Ladungsträger gemäß der *Lorentz*-Kraft F_L eine seitliche Ablenkung und sammeln sich am Rand der Probe an. Durch die Ladungsdifferenz bildet sich ein elektrisches Feld E_H gleicher Größe in entgegengesetzter Richtung zur *Lorentz*-Kraft aus. Es gilt (vgl. z. B. [67]):

$$F_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} = q \cdot \vec{E}_H \quad (C.4)$$

Beschreibt man das elektrische *Hall*-Feld durch die über die Breite der Probe abfallende *Hall*-Spannung U_H , ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{U_H}{b} = v_x \cdot B_z \quad (C.5)$$

Ersetzt man nun die Geschwindigkeit der Ladungsträger durch den Ausdruck $v_x = \frac{I_x}{bdqn}$, ergibt sich die *Hall*-Spannung zu (vgl. z. B. [160]):

$$U_H = \frac{1}{qn} \frac{I_x B_z}{d} \quad (C.6)$$

Gleichung C.6 führt zu folgender Definition für den *Hall*-Koeffizienten:

$$R_{\text{Hall}} = \frac{1}{nq} = \frac{d}{B_z} \frac{U_H}{I_x} \quad (\text{C.7})$$

Eine Bestimmung des *Hall*-Koeffizienten ist über die Messung von *Hall*-Spannung, Probenstrom und magnetischer Flussdichte möglich. Er ist abhängig vom Vorzeichen und von der Konzentration der Ladungsträger. Tragen mehrere Ladungsträgerarten zur Leitung bei (Halbleiter: Elektronen und Löcher), muss berücksichtigt werden, dass Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit für jede Art unterschiedliche Werte aufweisen können.

Bei realen *Hall*-Messungen sind die Widerstandsmessungen vom Ort der Messung auf der Probe abhängig. Für eine Übereinstimmung mit den berechneten idealen Werten muss das Verhältnis der lateralen Abmessungen der Probe $\frac{l}{b} < 2$ sein und die *Hall*-Spannung muss in der Mitte der Probe gemessen werden [162].

Kenngößen

Unter zuhelfenahme von *Hall*-Effekt-Messungen lassen sich die materialspezifischen Kenngößen Ladungsträgerdichte n und Beweglichkeit μ bestimmen. Die Ladungsträgerdichte ergibt sich direkt aus dem *Hall*-Koeffizienten:

$$n = \frac{1}{qR_{\text{Hall}}} \quad (\text{C.8})$$

Zur Bestimmung der Beweglichkeit der Ladungsträger wird zusätzlich die Größe der spezifischen Leitfähigkeit benötigt. Unter Verwendung von Gleichung C.3 ergibt sich folgende Formel:

$$\mu = \frac{1}{\rho nq} = \frac{R_{\text{Hall}}}{\rho} = \sigma R_{\text{Hall}} \quad (\text{C.9})$$

C.2.3 Van-der-Pauw-Messungen

Oft ist es nicht zweckmäßig, die Schichten im Anschluss an das Wachstum zu strukturieren. Für unstrukturierte Proben, bei denen die Abmessungen nicht genau bekannt sind, bietet sich die *Van-der-Pauw*-Geometrie zur Durchführung der elektrischen Untersuchungen an.

Der spezifische Widerstand und der *Hall*-Effekt können an einer beliebig geformten Probe gemessen werden, falls folgende Bedingungen erfüllt sind [163]:

- Die Probe
 - ist gleichmäßig dick
 - weist keine isolierten Löcher auf
- Die Kontakte für Strom und Spannung
 - befinden sich am Rand der Probe
 - sind ausreichend klein

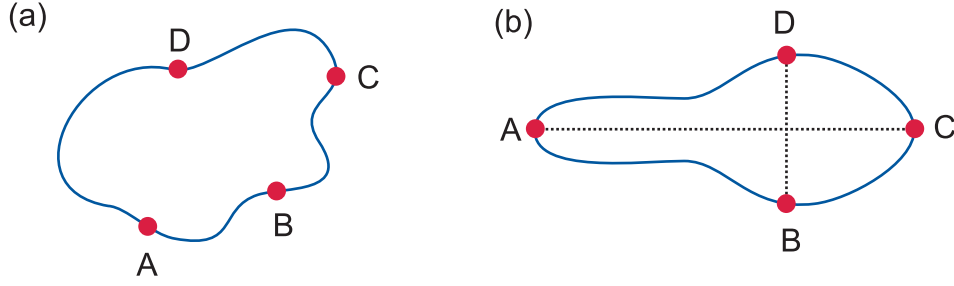


Abbildung C.4: Darstellung der *van-der-Pauw*-Geometrie für Widerstands- und *Hall*-Effekt-Messungen an unstrukturierten Schichten, in (a) für eine beliebige geformte Probe und in (b) für eine liniensymmetrische Anordnung der Kontakte (A, B, C, D).

Abbildung C.4 (a) zeigt schematisch die Anordnung der Kontakte (A,B,C,D) für *van-der-Pauw*-Messungen an einer beliebig geformten Probe.

Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit sind zwei Widerstandsmessungen erforderlich, bei denen die Kontakte für Strom und Spannung rotiert werden:

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{DC}}{I_{AB}} \quad (C.10)$$

$$R_{BC,DA} = \frac{U_{AD}}{I_{BC}} \quad (C.11)$$

Dabei ist der Widerstand $R_{AB,CD}$ definiert als die Potentialdifferenz zwischen den Kontakten D und C, wenn ein Stromfluss durch die Kontakte von A nach B stattfindet. Die Definition von $R_{BC,DA}$ erfolgt analog. Wie in [163] nachgewiesen, gilt folgende Beziehung zwischen den beiden gemessenen Widerständen und der spezifischen Leitfähigkeit der Probe:

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (C.12)$$

Nach Gleichung C.12 lässt sich die spezifische Leitfähigkeit ρ in folgender Form darstellen:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{1}{2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) \cdot f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (C.13)$$

Die Funktion f ist abhängig vom Verhältnis der gemessenen Widerstände und im Allgemeinen nicht explizit darstellbar. Folgende Beziehung zur Bestimmung von f besteht:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arccosh}\left(\frac{e^{\frac{\ln 2}{f}}}{2}\right) \quad (C.14)$$

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ muss daher zunächst über das Widerstandsverhältnis der Funktionswert von f bestimmt werden und anschließend über Gleichung C.13 daraus der Wert des spezifischen Widerstands.

Für eine liniensymmetrische Probe mit entsprechend der Symmetrie angeordneten Kontakten (vgl. Abb. C.4 (b)) vereinfacht sich die Bestimmung des spezifischen Widerstandes. In diesem Fall gilt [164]:

$$R_{BC,DA} = R_{AB,CD} \quad (C.15)$$

Dadurch wird der Wert der Funktion f zu eins und Gleichung C.13 vereinfacht sich zu:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (C.16)$$

Der Wert des spezifischen Widerstands (bzw. der spezifischen Leitfähigkeit) ist in diesem Fall direkt über eine Widerstandsmessung bestimmbar.

Bestimmung der übrigen Koeffizienten über *Hall*-Effekt-Messungen

Die übrigen materialspezifischen Koeffizienten ergeben sich aus *Hall*-Effekt-Messungen in *van-der-Pauw*-Geometrie (vgl. [163,164]). Dazu fließt in *van-der-Pauw*-Geometrie ein Strom durch die Kontakte B und D und die Spannung über die Kontakte A und C abgegriffen (vgl. Abbildung C.4). Über die Widerstandsänderung $\Delta R_{AC,BD}$, die sich aus einem senkrecht zur Oberfläche angelegten Magnetfeld B_z ergibt, lässt sich der *Hall*-Koeffizient gemäß nachfolgender Formel bestimmen:

$$R_{Hall} = \frac{d}{B_z} \Delta R_{AC,BD} \quad (C.17)$$

Damit ergibt sich die Ladungsträgerdichte zu:

$$n = \frac{1}{q R_{Hall}} = \frac{q}{d} \frac{B_z}{\Delta R_{AC,BD}} \quad (C.18)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger lässt sich bestimmen über:

$$\mu = \frac{R_{Hall}}{\rho} = \frac{d}{B_z} \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (C.19)$$

C.3 Verfahren zur magnetischen Charakterisierung

Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Schichten erfolgt über die Untersuchung der physikalischen Größe der Magnetisierung, die die Auswirkung auf die magnetische Flussdichte beim Durchdringen des Materials kennzeichnet.

Im Folgenden wird im Anschluss an einen kurzen Überblick über Definitionen und relevante magnetische Größen die Funktionsweise der *SQUID-Magnetometer-Messungen* zur Aufnahme von Magnetisierungskurven beschrieben. Anschließend wird das Funktionsprinzip des *MOKE* (Magneto-optischer-*Kerr*-Effekt) erläutert.

C.3.1 Magnetische Messgrößen

Durchdringt ein magnetisches Feld mit einer magnetischen Flussdichte \vec{B} ein magnetisches Material, so kennzeichnet die Magnetisierung \vec{M} des Materials die Reaktion auf das magnetische Feld. Diese ist definiert durch das magnetische Moment \vec{m} pro Volumen V [66]:

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (C.20)$$

Zwischen der magnetischen Flussdichte, dem magnetischen Feld \vec{H} und der Magnetisierung eines Materials besteht folgender Zusammenhang:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (C.21)$$

Dabei bezeichnet μ_0 die magnetische Feldkonstante. In diesem Zusammenhang existieren zwei weitere wichtige Größen, die Permeabilität μ und die Suszeptibilität χ . Die Permeabilität gibt die Durchlässigkeit eines Materials für magnetische Felder an, d. h. den Betrag der Flussdichteänderung, die durch das Einbringen von Materie in ein magnetisches Feld bewirkt wird.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (\text{C.22})$$

Die Permeabilität lässt sich faktoriell in die Permeabilitätszahl des jeweiligen Materials μ_r und die magnetische Feldkonstante zerlegen. Die Suszeptibilität gibt die Magnetisierbarkeit von Materie im Magnetfeld an. Für alle nicht ferromagnetischen Stoffe gilt [160]:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{C.23})$$

Permeabilität und Suszeptibilität sind nicht notwendigerweise konstant und werden im Allgemeinen durch Tensoren dargestellt. Zwischen der Suszeptibilität und der Permeabilitätszahl der Materie gilt folgende Beziehung:

$$\mu_r = \chi + 1 \quad (\text{C.24})$$

C.3.2 SQUID-Magnetometer-Messungen

Kernstück des Messsystems zur Bestimmung der Magnetisierung ist das SQUID-Magnetometer.¹ SQUIDs sind die sensitivsten zurzeit existierenden Magnetfeldsensoren. Mit einem SQUID ist es möglich, Magnetfeldänderungen im Bereich von 10^{-15} T zu erfassen.

Die Messung des magnetischen Feldes der Probe erfolgt nicht direkt mit dem SQUID-Magnetometer. Stattdessen wird die Probe zur Messung der Magnetisierung durch supraleitende Spulen, die induktiv an das SQUID-Magnetometer gekoppelt sind, bewegt. Neben dem Sensor zur Messung des Magnetfeldes sind weitere Komponenten erforderlich. Für die Erzeugung des Magnetfeldes wird ein supraleitender Magnet benötigt. Der supraleitende Magnet sowie das SQUID inklusive der supraleitenden Spulen benötigen eine Kühlung, welche über ein Heliumbad realisiert wird. Die Probentemperatur muss separat einregelbar sein. Außerdem gehören zu dem Messsystem eine Ausleseelektronik für das SQUID sowie eine Steuerelektronik für die Temperaturregelung und den supraleitenden Magneten.

Abbildung C.5 zeigt das Funktionsprinzip der magnetischen Charakterisierungsmessungen. Dazu ist in Abbildung C.5 (a) schematisch der Aufbau der Gradiometeranordnung der Detektionsspulen und in Abbildung C.5 (b) der Signalverlauf des SQUID-Magnetometers während der Messung gezeigt (vgl. [166]). Der Kern des Messsystems besteht aus supraleitenden Detektionsspulen, die zur Reduzierung von Störfeldern (z. B. Fluktuationen des supraleitenden Magneten) gemäß eines Gradiometers zweiter Ordnung angeordnet sind (vgl. Abb. C.5 (a)). Das Magnetfeld ist senkrecht zu den Detektionsspulen gerichtet. Zur Messung wird die Probe durch die Detektionsspulen bewegt. Die Magnetisierung der Probe bewirkt die Induzierung eines Stroms in den Detektionsspulen, der als Spannung am Ausgang der SQUID-Elektronik messbar wird.

In Abbildung C.5 (b) ist der Signalverlauf der Spannung am Ausgang der SQUID-Elektronik beispielhaft für die Bewegung einer magnetischen Probe durch die Detektionsspulen gezeigt. Die Fläche unter der Kurve ist proportional zur Magnetisierung der Probe.

¹Für ausführliche Informationen über SQUIDs und deren Funktionsweise sei an dieser Stelle auf [165] verwiesen.

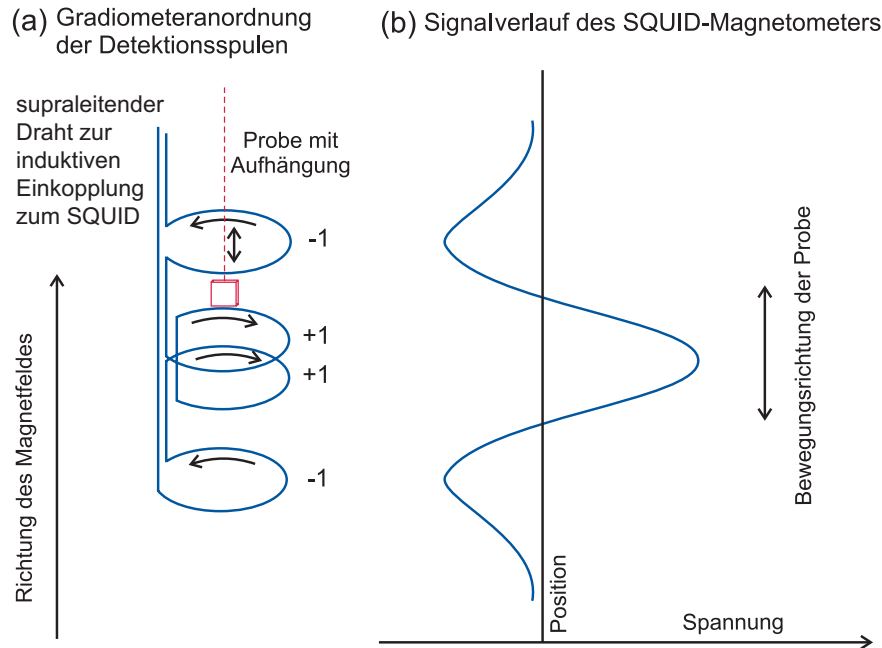


Abbildung C.5: Funktionsprinzip der Magnetisierungsmessungen. (a) Anordnung des Gradiometers zweiter Ordnung, (b) Signalverlauf des SQUID-Magnetometers.

Zur Bestimmung der Magnetisierung muss eine Kalibrierung der Messapparatur mit einem Stück eines Materials mit bekannter Magnetisierung erfolgen. Um das Rauschen der Messung zu verringern, kann an jeder Position eine mehrfache Messung mit anschließender Mittelung vorgenommen werden. Zusätzlich kann die komplette Messkurve mehrfach aufgenommen und ebenfalls gemittelt werden. Die Magnetisierung des Probenhalters (bei Dünnschichten zusätzlich die Magnetisierung des Substrats) muss in einer vorbereitenden Messung aufgenommen und anschließend vom Messergebnis subtrahiert werden.

Es sind zwei Arten von Messungen der Magnetisierung zur Bestimmung der Art der Magnetisierung und der wichtigen Parameter sinnvoll. Zum einen ist es möglich, die Untersuchung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur und zum anderen in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld durchzuführen [166]. Zur Aufnahme einer $M(H)$ -Kurve wird die Magnetisierung der Probe als Funktion des angelegten Magnetfeldes gemessen. Dazu wird die Temperatur T konstant gehalten und die Magnetisierung M für verschiedene Werte des magnetischen Feldes H registriert. Zur Aufnahme einer $M(T)$ -Kurve wird die Magnetisierung der Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Dazu wird der Wert des magnetischen Feldes H festgelegt und die Magnetisierung M für verschiedene Temperaturen T gemessen.

C.3.3 MOKE

Die Abkürzung MOKE bedeutet: *Magneto-optischer Kerr-Effekt*. Nachfolgend wird kurz auf das Funktionsprinzip eingegangen. Mit MOKE-(Magneto-optischer-Kerr-Effekt-)Messungen kann die Struktur und die Anordnung der magnetischen Domänen eines magnetischen Materials untersucht bzw. abgebildet werden. Für ausführlichere Informationen vergleiche [167].

Wenn linear polarisiertes Licht auf ferromagnetisches Material trifft, wird die Polarisationssebene des reflektierten Lichtes gedreht. Die Rotation ist von der Magnetisierung der Probe abhängig und wird durch den magneto-optischen *Kerr-Effekt* beschrieben (vgl. Abb. C.6).

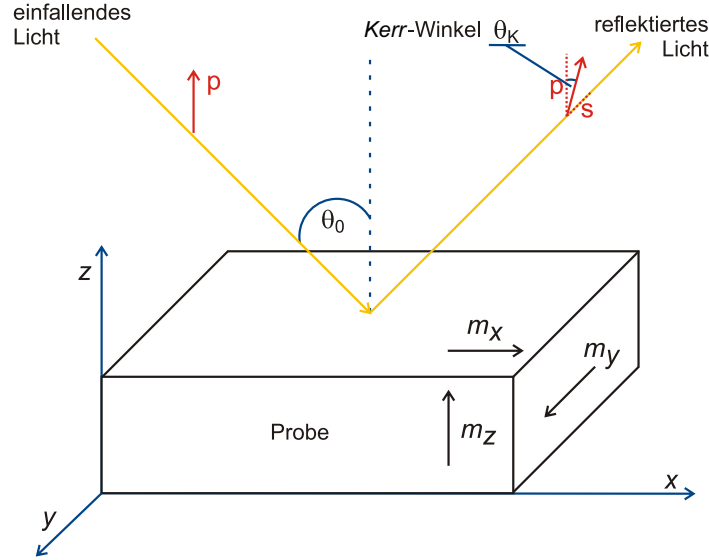


Abbildung C.6: Schematische Darstellung des *magneto-optischen Kerr-Effektes*.

Eine spezielle Anordnung des einfallenden Lichtes in Bezug auf die Magnetisierung kann verwendet werden, um die Domänen eines ferromagnetischen Materials sichtbar zu machen. Der Vektor des elektrischen Feldes, einer linear polarisierten Welle, die mit einer magnetischen Probe wechselwirkt, wird folgendermaßen beschrieben (vgl. [167]):

$$\begin{pmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{pmatrix} \quad (\text{C.25})$$

Dabei markieren die oberen Indizes r und i die reflektierte bzw. einfallende Komponente des elektrischen Feldes E . Die unteren Indizes p und s geben die Art der Polarisation an. Die *Fresnel*-Koeffizienten r_{ij} hängen u. a. von der longitudinalen (m_x), der transversalen (m_y) und/oder der polaren (m_z) Komponente der Magnetisierung ab. Unter der Voraussetzung, dass für die polare Komponente der Magnetisierung der Probe $m_z = 0$ gilt, ergibt sich folgende Möglichkeit für ein MOKE-Bildgebungsverfahren: Verwendet man p-polarisiertes einfallendes Licht und detektiert nach der Wechselwirkung mit der Probe die s-polarisierte Komponente (oder *vice versa*), ergibt sich als Proportionalität für die gemessene Intensität folgender Zusammenhang (vgl. [167]):

$$\frac{I_{ps/sp}}{I_0} \sim \left| iAm_z \pm iAm_y \right|^2 \quad (\text{C.26})$$

Dabei bedeuten A und B näherungsweise reelle Zahlen. An Gleichung C.26 wird deutlich, dass unter obigen Bedingungen für $m_z = 0$ die mit der CCD-Kamera registrierte Intensität nur von der Richtung der transversalen Magnetisierung abhängig ist.

Die Visualisierung der transversalen Magnetisierung mittels des MOKE ist folgendermaßen möglich: Durch Anlegen eines genügend hohen Magnetfeldes wird die Probe magnetisiert und ein Referenzbild aufgenommen. Anschließend wird das Magnetfeld schrittweise verringert bzw. mit umgekehrten Vorzeichen wieder vergrößert bis zur entgegengesetzten Sättigung der Probe. Während dieses Vorgangs werden Bilder an interessanten bzw. wichtigen Punkten aufgenommen. Die magnetischen Domänen werden als Kontrast sichtbar, wenn die Bilder vom Referenzbild subtrahiert bzw. durch das Referenzbild dividiert werden.

Anhang D

Funktionsweise von Anlagen und Geräten

Im Folgenden sind die Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops und des *Excimer*-Lasers beschrieben. Anschließend wird auf die Justierung der Plasmaquelle der PLD-Anlage eingegangen.

D.1 Rasterelektronenmikroskop

Nachfolgend wird auf die *Funktionsweise*, die *Auflösung* sowie die *Wechselwirkungsprozesse* und *Kontrasterzeugung* eines Rasterelektronenmikroskops eingegangen.

D.1.1 Funktionsweise

Abbildung D.1 zeigt zur Verdeutlichung der Funktionsweise den Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskopes [90, 193].

In der Elektronenquelle werden die Elektronen durch Wärme- und Feldemission produziert und über einen Wehneltzylinder gebündelt. Nach Verlassen der Elektronenquelle wird der Elektronenstrahl durch eine Kondensorlinse kollimiert und über ein Objektiv auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Abrasterung der Oberfläche erfolgt über Ablenkspulen, die zwischen Kondensorlinse und Objektiv angebracht sind. Die Informationen aus den Streuprozessen, die auftreten, wenn die Elektronen auf die Oberfläche treffen, wird über verschiedene Detektoren erfasst. Diese Daten werden von einem Computer angezeigt und gespeichert.

Die virtuelle Größe und Form der Elektronenquelle sowie die Energieverteilung der Elektronen haben Einfluss auf die Bildqualität des REM. Eine zu hohe Energieverteilung der Elektronen führt zu chromatischen Abbildungsfehlern. Form und Größe der virtuellen Elektronenquelle bestimmen das Auflösungsvermögen. Die Helligkeit des Bildes wird durch die Intensität der Elektronenquelle determiniert.

Die Linsen zur Beeinflussung der Elektronen funktionieren über elektrische oder magnetische Felder. Meist werden magnetische Felder verwendet, da diese geringere Abbildungsfehler hervorrufen. Die Qualität der Elektronenlinsen ist im Vergleich mit optischen Linsen schlecht. Die Ablenkung des Elektronenstrahls zur Abrasterung der Probenoberfläche wird mittels elektromagnetischer Spulen durchgeführt.

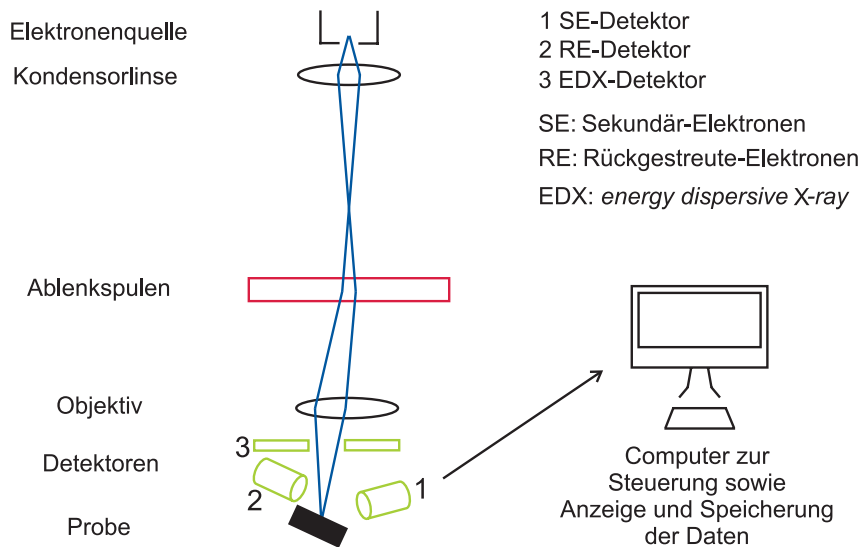


Abbildung D.1: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM) sowie Übersicht über verschiedene Detektoren

D.1.2 Auflösung

Zur Abschätzung des Auflösungsvermögens d eines Elektronenmikroskops verwendet man *Abbe's* Gleichung. Aufgrund von Beugungserscheinungen wird ein Punkt nicht ideal als Punkt abgebildet, sondern als eine Anordnung konzentrischer *Airy*-Scheiben. Zwei Objekte lassen sich getrennt auflösen, wenn die Mittelpunkte ihrer primären *Airy*-Scheiben jeweils durch den Radius getrennt sind. Damit ergibt sich das Auflösungsvermögen zu [308]:

$$d = 0,612 \frac{\lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (\text{D.1})$$

Dabei repräsentiert λ die *de Broglie*-Wellenlänge der Elektronen und $n \sin(\alpha)$ die numerische Apertur. Aus Gleichung D.1 ergibt sich ein Auflösungsvermögen für Mikroskopie mit Elektronen im niedrigen hundertstel Å Bereich. Die Auflösung von realen Elektronenmikroskopen wird durch die Qualität der verwendeten Bauteile weiter eingeschränkt. Sie liegt im niedrigen Hunderstel-Å-Bereich und ist damit deutlich besser als die von optischen Mikroskopen.

D.1.3 Wechselwirkungsprozesse und Kontrasterzeugung

Bei der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probenoberfläche laufen verschiedene elastische und inelastische Streuprozesse ab, aus denen Informationen detektiert werden können. Abbildung D.2 gibt einen Überblick über die an der Wechselwirkung zwischen primärem Elektronenstrahl und Probe beteiligten Prozesse [308]. Dabei ist zu beachten, dass die Größe des Bereichs der Probe, der an der Wechselwirkung beteiligt ist, stark von der Energie der einfallenden Elektronen abhängig ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit für die Detektion verwendeten Prozesse sind die charakteristischen Röntgenstrahlen zur chemischen Analyse sowie die sekundären Elektronen und die rückgestreuten Elektronen zur Bildgebung.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Probe ist über die Detektion von charakteristischer Röntgenstrahlung möglich. Anhand des Energiespektrums der Strahlung

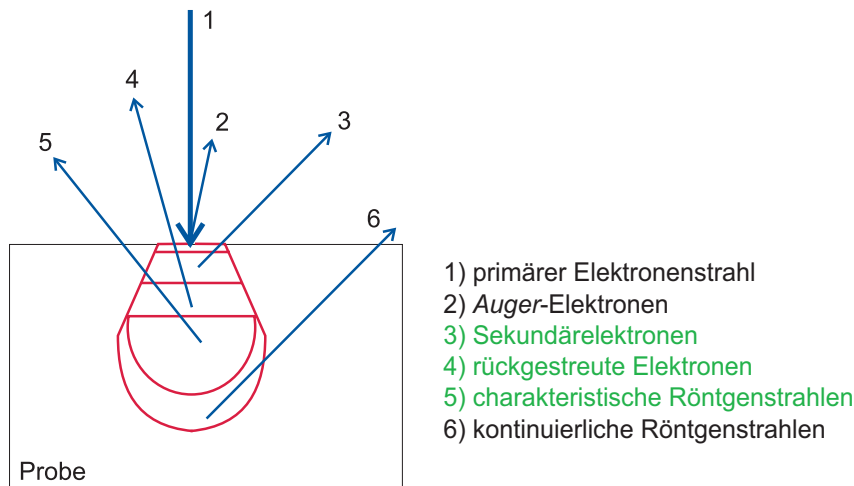


Abbildung D.2: Darstellung der Wechselwirkungsprozesse zwischen dem primären Elektronenstrahl und der Probe beim Rasterelektronenmikroskop. Die im Rahmen dieser Arbeit für die Detektion eingesetzten Prozesse sind in der Abbildung grün markiert.

sind Auftreten und prozentualer Anteil der in der Probe vorkommenden chemischen Elemente eindeutig bestimmbar. Die charakteristischen Röntgenstrahlen entstehen dadurch, dass bei der Wechselwirkung der primären Elektronen und mit dem Material der Probe, Elektronen aus den inneren Schalen angeregt werden. Die dabei entstehenden Lücken in den Orbitalen werden durch Übergänge von Elektronen der äußeren Schalen aufgefüllt. Bei diesen Übergängen wird Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung freigesetzt.

Zur Bildgebung werden bei der Rasterelektronenmikroskopie am häufigsten Sekundärelektronen detektiert [308]. Diese entstehen bei inelastischen Streuprozessen, bei denen ein Teil der Energie der primären Elektronen auf die Atome der Probe übertragen wird. Durch diese Energie können Elektronen aus der äußeren Hülle aus dem Atomverband gelöst werden. Diese Sekundärelektronen durchlaufen multiple Streuprozesse auf dem Weg zur Oberfläche der Probe und enthalten topografische Informationen in hoher Auflösung ($< 10\text{ nm}$). Die Detektion erfolgt mit einem *Everhart-Thronley*-Detektor.

Auch die elastisch und inelastisch an den Atomrümpfen bzw. äußeren Hüllenelektronen in einem Winkel von größer als 90° rückwärts gestreuten Elektronen können zur Bildgebung eingesetzt werden. Sie rufen u. a. in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Kontraste hervor. Die Auflösung ist mit ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ schlechter als bei der Rasterung mit Sekundärelektronen.

Der Kontrast in einer Rasterelektronenmikroskopieaufnahme wird durch die unterschiedliche Anzahl der vom Detektor zwischen zwei Bereichen aufgefangenen Elektronen bestimmt. Für die Entstehung der Kontraste existieren unterschiedliche Ursachen, deren Kenntnis wichtig für die Interpretation der aufgenommenen Bilder ist. Der für die Bildgebung wichtigste Kontrast entsteht an den Kanten und Ecken der Probenoberfläche. Dadurch dass an den Kanten der Probe mehr Sekundärelektronen emittiert werden, fängt der Detektor dort mehr Elektronen auf als an den Ebenen. Da die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen vom Einfallswinkel des primären Elektronenstrahls abhängig ist, trägt auch die Neigung der Oberfläche zur Entstehung des Kontrastes bei. Auch unterschiedlich leitfähige Bereiche schwächen oder verstärken die Detektion von Sekundärelektronen. Darüber hinaus beeinflusst insbeson-

dere die Art des Materials die inelastisch rückgestreuten Elektronen. Schließlich nimmt auch die Ausrichtung des Detektors Einfluss auf den Kontrast. Ist der Detektor nicht genau auf die abgerasterte Stelle ausgerichtet, ist die Anzahl der registrierten Elektronen ebenfalls geringer als bei exakter Ausrichtung [90].

D.2 Excimer-Laser

Der Begriff **Excimer** stammt aus dem Englischen und setzt sich zusammen aus *excited dimer* [179]. Die erste experimentelle Realisierung des *Excimer*-Laser Prinzips erfolgte über die Anregung Xe-Dimeren mit einem Elektronenstrahl [309]. Für den praktischen Einsatz haben sich Edelgashalogenide als laseraktives Medium in *Excimer*-Lasern durchgesetzt. Die Realisierung der stimulierten Emission mithilfe von Edelgashalogeniden wurde an XeBr^* demonstriert [310]. Ein erster kommerzieller *Excimer*-Laser wurde von der Firma *Lambda Physik* aus Göttingen im Jahre 1977 gefertigt [311].

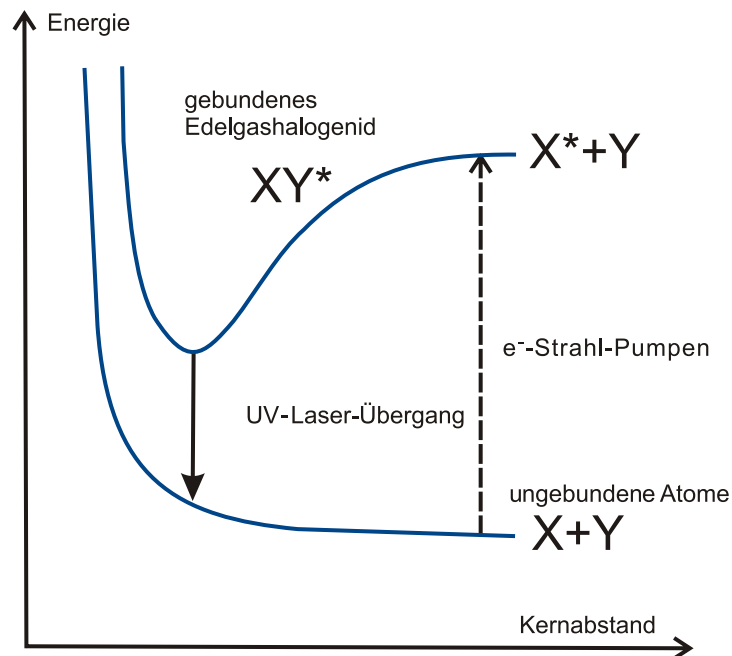


Abbildung D.3: Prinzipielles Energieniveauschema eines Edelgashalogenid-*Excimer*-Lasers

Abbildung D.3 zeigt das Energieniveauschema eines *Excimer*-Lasers [312]. Die Laserstrahlung wird hervorgerufen durch *bound-free*-Elektronenübergänge vom gebundenen zum ionisierenden Zustand in *Exciplexen* [313].

Die Bildung eines angeregten Edelgashalogenids (XY^*) erfolgt in zwei Stufen. Im ersten Schritt wird das reaktionsträge Edelgas (X) über Stöße von hochenergetischen Elektronen oder durch Stöße von Atomen eines Puffergases angeregt. Im zweiten Schritt reagiert das angeregte und damit reaktionsfreudige Edelgas mit einem Halogen (Y) zu einem angeregten Edelgashalogenid.



Laserstrahlung wird beim Zerfall des Edelgashalogenids frei. Beim Zerfall wird die Anregungsenergie in Form von Laserstrahlung im UV-Bereich freigegeben. Besetzungsinversion ist dadurch gegeben, dass die Edelgashalogenide nur im angeregten Zustand existieren und sofort nach dem UV-Übergang in den Grundzustand zerfallen. Dadurch wird der Zustand des unteren Energieniveaus kurzlebiger als der des oberen.



Aufgrund der kurzen Lebenszeit der Edelgashalogenid-Moleküle ist eine schnelle Anregung erforderlich. Der Betrieb des mittels Hochdruck-Gasentladung gepumpten *Excimer*-Lasers erfolgt gepulst. Für ausführlichere Information über die Funktionsweise von *Excimer*-Lasern vergleiche z. B. [179].

D.3 Justierung der Plasmakeule

Zur Kontrolle der Position der Plasmakeule wird eine Glasscheibe mit der Dicke von 1 mm in den Rezipienten an die Position des Substrates eingebaut. Die Position des Substrates wird vorher auf der Glasscheibe markiert. Anschließend wird die Glasscheibe bei Raumtemperatur mittels der Ablation von ca. 4000 Laserimpulsen beschichtet. Die Kontrolle der Ausrichtung erfolgt anhand von Interferenzringen, die durch die Beschichtung auf der Glasscheibe entstanden sind (vgl. Abb. D.4). Ist die Plasmakeule verschoben, erfolgt am Targetwechsler die Nachjustierung und eine erneute Kontrolle der Ausrichtung mittels der Beschichtung einer Glasplatte.

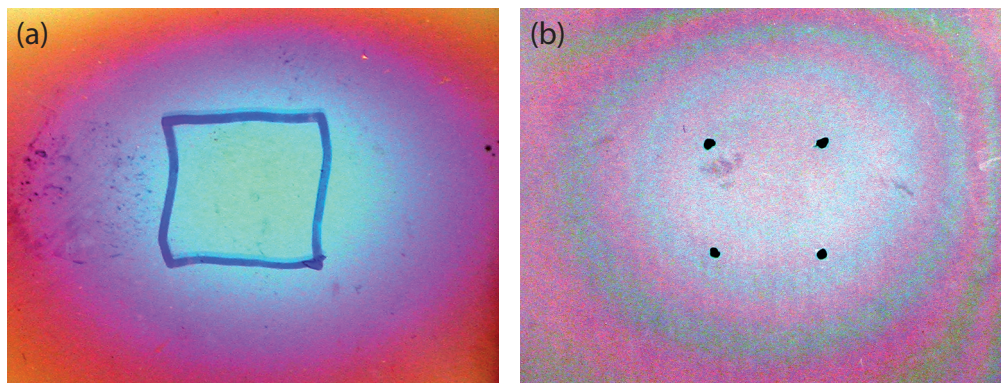


Abbildung D.4: Fotografien von zur Ausrichtung mit Oxiden beschichteten Glasscheiben. Die Position des Substrates ist jeweils auf der Glasscheibe markiert. Über die Interferenzringe ist die Ausrichtung der Plasmakeule zu erkennen. Die einzelnen Ringe zeigen gleiche Schichtdicken an.

Anhang E

Prozess der Targetherstellung

In den folgenden Abschnitten wird die grundsätzliche Vorgehensweise beim Prozess der Targetherstellung erläutert. Der Herstellungsprozess besteht aus mehreren Abschnitten.¹

Nach dem Start des Herstellungsprozesses werden zwei Fälle unterschieden. Im einen Fall liegt die Verbindung, aus der das Target gefertigt wird, direkt vor, im anderen Fall liegt das Material nicht direkt vor und muss zunächst aus den einzelnen Verbindungen hergestellt werden. Dies ist immer dann der Fall, wenn das Target dotiert werden muss oder wenn die chemische Verbindung nicht in entsprechender Qualität direkt erworben werden kann und zunächst über eine chemische Festkörperreaktion hergestellt werden muss.

Bei der Herstellung des Materials müssen über die *Bestimmung der Stoffmengen* die Mengen an Ausgangsmaterialien berechnet und anschließend in geeigneter Qualität beschafft werden. Anschließend werden die entsprechenden Mengen *abgewogen*, in einem Mörser *gemischt* und *zerkleinert*. Die Herstellung des Materials erfolgt in dem Prozessschritt *Reaktion zum Endprodukt*. Ist die Materialqualität geeignet, wird mit der Herstellung der Targets begonnen. Im Falle einer nicht ausreichenden Materialqualität werden die notwendigen Schritte wiederholt, bis das Material in geeigneter Qualität für die Targetherstellung vorliegt.

Die Herstellung des Targets beginnt mit der *Bestimmung der Menge* an benötigtem Material. Anschließend erfolgen in einem Prozessschritt das *Abwiegen*, *Durchmischen* und *Zerkleinern* des Materials. Die Pressung der Targets in die Zylinderform erfolgt im Schritt *Pressen der Tabletten*. Nun erfolgt durch das *Sintern* des „Grünlings“ der Übergang der Tabletten zu Targets. Den Abschluss des Prozesses bildet die *Qualitätskontrolle*. Ist die Qualität der Targets für den Einsatz im Dünnschichtwachstum geeignet, werden sie für den PLD-Prozess verwendet. Andernfalls werden die notwendigen Schritte so lange wiederholt, bis das Target in geeigneter Qualität vorliegt. Gegebenenfalls sind im Hinblick auf die Optimierung der Targets weitere Durchläufe erforderlich.

Bestimmung der Stoffmengen

Liegt die chemische Verbindung für das zu fertigende Target nicht direkt vor, müssen die Mengen der einzelnen Ausgangsverbindungen bestimmt werden, aus denen das Material für das Target hergestellt werden soll. Ausgangspunkt der Berechnung ist die entsprechende Reakti-

¹Der prinzipielle Verlauf ist mithilfe eines Flussdiagramms in Abbildung 3.2 auf Seite 76 dargestellt.

ongleichung. Diese muss aufgestellt werden. Anhand der Reaktionsgleichung wird zunächst über die Molmassen der an der Reaktion beteiligten Verbindungen das Mischungsverhältnis der Ausgangsverbindungen bestimmt.

Eine grobe Abschätzung der benötigten Menge an Material erfolgt über die Dichte des Reaktionsproduktes. Ist die Materialmenge bestimmt, kann über die Mischungsverhältnisse die Berechnung der Mengen der einzelnen Ausgangsverbindungen erfolgen. Dabei muss, falls bei der Festkörperreaktion eine weitere flüchtige Verbindung neben dem gewünschten Material für das Target entsteht, die Gewichtsreduktion über das Molmassenverhältnis berücksichtigt werden. Um Verunreinigungen in den aufgewachsenen Dünnschichten zu vermeiden, müssen die Targets und deren polykristalline Ausgangsmaterialien eine Reinheit von mindestens 99,99 % aufweisen.

Abwiegen, Mischen, Zerkleinern

In diesem Prozessschritt werden die Ausgangsmaterialien für die *Reaktion zum Endprodukt* sowie für das Sintern vorbereitet. Dazu werden die vorher bestimmten Mengen abgewogen, in einem Mörser vermischt und zerkleinert.

Das *Abwiegen* erfolgt mit einer Waage *Typ 1712* der Firma *Sartorius GmbH Göttingen*. Die Genauigkeit liegt bei ca. 0,01 mg. Vor dem Wiegen wird anhand der Libelle die waagerechte Position der Waage überprüft und gegebenenfalls nachjustiert. Beim Wägeprozess wird Wägepapier der Firma *neoLab* des Typs *1-7L17* der Größe 10 · 13 cm eingesetzt. Während des Wägevorgangs ist darauf zu achten, dass die Waage keine Erschütterungen erfährt. Hydrophile Oxide müssen vor dem Abwiegen in einem separaten Schritt getrocknet werden.²

Zum *Verkleinern* und *Vermischen* wird das Material fünfmal für zehn Minuten unter einem Abzug in einem Mörser durchmischt und zerkleinert. Als Mörsermaterialien kommen Achat und Keramik in Frage. Achat hat den Vorteil, dass durch die größere Härte wenig Abrieb entsteht. Außerdem ist eine einfachere Reinigung des Mörsers möglich. Mörser aus Keramik weisen einen höheren Abrieb auf und erfordern eine aufwendigere Reinigung, sind preislich gesehen dafür wesentlich günstiger.³ Um Verunreinigungen zu vermeiden, wird für jedes Material eigenes Arbeitsgerät verwendet und nach Abschluss der Arbeiten gründlich gereinigt, insbesondere werden für jedes Material und jeden Prozessschritt ein eigener Mörser sowie eigene Pinsel verwendet.

Reaktion zum Endprodukt

Die Reaktion zum Endprodukt erfolgt über eine Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffübersättigung. Der Ablauf der Reaktion entspricht den vorher aufgestellten Reaktionsgleichungen.

Die vermischten Ausgangsprodukte werden in der Mitte eines Keramikschiffchens platziert, welches mittig in einem Hochtemperaturofen positioniert wird. Entsprechend den Vorgaben wird ein Temperaturprofil unter Einleitung von gasförmigem Sauerstoff in den Ofen abgefahren. Bei der Aufstellung des Temperaturprofils sind eventuelle Phasenumwandlungen sowie eine Sauerstoffübersättigung zu berücksichtigen.

²Bei reizenden oder giftigen Stoffen oder Pulvern mit Korngrößen im Mikro- und Nanometerbereich wurden Atemschutzmasken der Firma *3COM* getragen.

³Insbesondere für Targets aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kommen Keramik-Mörser zum Einsatz, da Verunreinigungen durch Keramikabrieb die spätere Supraleitung nicht gravierend beeinträchtigen.

Bestimmung der Menge

Die Bestimmung der Ausgangsmenge an Material für die Produktion der Targets erfolgt anhand der Dichte des Materials und der Abmessungen des gesinterten Targets. Der Zusammenhang wird durch Gleichung E.1 wiedergegeben:⁴

$$m = \pi(f_s \cdot r)^2 h(f_d \cdot \rho). \quad (\text{E.1})$$

Die Abmessungen und damit das Volumen der zylinderförmigen Targets sind durch das Presswerkzeug bzw. die Targethalterung vorgegeben. Der maximale Radius (vor dem Sintern) ist durch die Größe des Presswerkzeugs auf $r = 1 \text{ cm}$ begrenzt. Die Höhe der Targets ist durch den Targetwechsler (vgl. Kapitel 2.1.6) eingeschränkt. Dieser kann Targets mit einem Durchmesser zwischen 16 mm und 22 mm bei einer Dicke von bis zu $h = 7 \text{ mm}$ aufnehmen. Bei der Volumenberechnung muss die durch den Sinterprozess hervorgerufene Durchmesserverkleinerung im Anschluss an das Pressen zusätzlich berücksichtigt werden. Der Korrekturfaktor f_s ist abhängig von dem Material und den Parametern des Sinterprozesses.

Die Dichte des gesinterten Targets ist geringer als die Einkristalldichte ρ des entsprechenden Materials. Sie wird bestimmt durch die Pressung und den anschließenden Sintervorgang. Die reale Dichte des Targets wird in Gleichung E.1 durch den Korrekturfaktor f_d berücksichtigt.

Pressen der Tabletten

In diesem Prozessschritt wird das pulverförmige Ausgangsmaterial zu zylinderförmigen Tabletten verarbeitet. Zum Pressen der Tabletten wird eine hydraulische Presse in Kombination mit einem Presswerkzeug aus Edelstahl eingesetzt. Eine Skizze des Presswerkzeugs ist in Abbildung E.1 dargestellt. Es besteht aus einem Hohlzylinder, in dem sich zwei Stahltabletten und ein Stempel inklusive Dichtung befinden. Das Pulver befindet sich zwischen den beiden Stahltabletten.

Zum Pressen der Tabletten wird das Pulver in das Presswerkzeug gegeben und mit einem Spatel vorsichtig auf dem unteren Stahlzylinder verteilt, sodass sich mittig eine leichte Häufung ausbildet. Dies dient der Vermeidung von Klumpenbildung und Rissen in den gepressten Tabletten. Anschließend werden vorsichtig die zweite Edelstahltablette und der Stempel in das Presswerkzeug eingeführt.

Im nächsten Schritt wird das komplette Presswerkzeug in die Hydraulikpresse eingebaut und das Pulver in Zylinderform gepresst. Mit der Presse kann ein Druck von bis zu 25 t über mehrere Minuten ausgeübt werden. Nun wird das Presswerkzeug aus der Presse ausgebaut, der untere Stempel entfernt und die gepresste Tablette vorsichtig herausgenommen und auf einen mit Schaumstoff gepolsterten Halter fallen gelassen. Sind optisch Risse oder Klumpungen sichtbar bzw. ist die Tablette in irgendeiner Art und Weise beschädigt, muss die Pressung wiederholt werden.

⁴Bei der erstmaligen Anfertigung eines Targets aus einem neuen Material ist über Gleichung E.1 aufgrund des vorhandenen Spielraums in der Targethöhe nur eine Abschätzung der abzuwiegenden Mengen möglich. Nach optimiertem Herstellungsprozess liefert Gleichung E.1 eine genaue Bestimmung der Mengen, da aus vorherigen Versuchen die genauen Korrekturfaktoren bekannt sind.

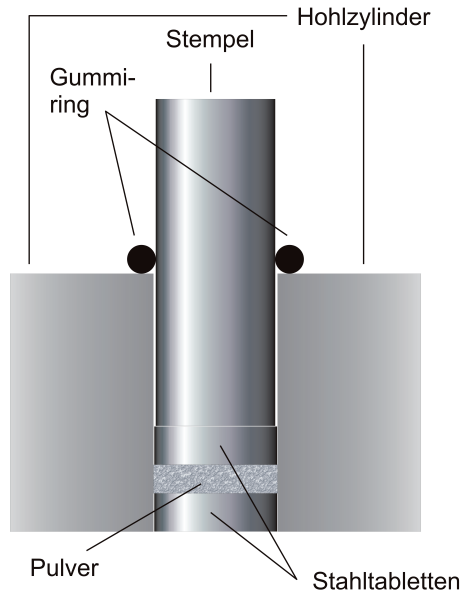


Abbildung E.1: Skizze des Werkzeugs zur Pressung von Targets (aus [174])

Sintern

Im Sinterprozess erfolgt durch chemische und physikalische Vorgänge eine Verdichtung und Festigung der gepressten Tabletten.

Für den keramischen Brennvorgang unter Sauerstoffeinleitung stehen zwei Öfen zur Verfügung: ein Hochtemperaturofen (*Nabertherm HT08/17*) mit einer maximal einstellbaren Temperatur von 1750 °C und ein Rohrofen (*Heraeus Typ RoF 7/50*) mit einer maximal einstellbaren Temperatur von 1250 °C. Der maximal einstellbare Sauerstoffdurchfluss beträgt ca. 20 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$. Der eingesetzte Sauerstoff weist eine Reinheit von 99,95 Vol. % O₂ auf. Als Anhaltspunkt für die Sintertemperatur gilt der Wert von $\frac{2}{3}$ der Schmelztemperatur der chemischen Verbindung.

Zur Durchführung der Sinterung werden die gepressten Tabletten in ein Keramikschißchen⁵ gestellt oder gelegt, welches mittig im Ofen positioniert wird. Anschließend werden die vorgegebenen Sinterprofile abgefahren.

Qualitätskontrolle

Mit der optischen Betrachtung der Oberfläche wird das Target in Hinblick auf die Feinheit der Körnung, Gleichmäßigkeit der Oberfläche, Risse sowie auf Einschlüsse von Fremdmaterialien (ggf. zu erkennen an Verfärbungen) untersucht. Röntgenmessungen werden dazu eingesetzt, um die Materialzusammensetzung der Targets zu überprüfen und gegebenenfalls Fremdphasen zu bestimmen. Dazu werden standardmäßig θ -2 θ -Messungen verwendet. Falls erforderlich, wird die Zusammensetzung über EDX-(*energy dispersive X-Ray*-)Messungen kontrolliert.

Zur abschließenden Prüfung des Targets werden mehrere Testschichten aufgewachsen. Wird bei einer der obigen Prüfungen ein Defekt der Targets festgestellt, wird das Target verworfen und der Herstellungsprozess zur weiteren Optimierung erneut durchlaufen.

⁵Das Keramikschißchen ist vorher über einen Temperprozess bei der maximalen Ofentemperatur gereinigt worden.

Anhang F

Vorbehandlung der Substrate

In den folgenden Abschnitten sind die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten, angepassten und entwickelten Methoden zur Vorbehandlung von Substraten aus Magnesiumoxid, Lanthan-aluminat und LSAT dargestellt.

F.1 Magnesiumoxid

Magnesiumoxid kristallisiert in der kubischen NaCl-Kristallstruktur (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) mit einer Gitterkonstanten von $a = 0,4216 \text{ nm}$ [35].

Stand der Literatur

Auch bei MgO-Substraten hat die Art der Vorbehandlung Einfluss auf die Qualität der aufgebrachten Schicht [230]. Der Einfluss bezieht sich sowohl auf das Wachstum und die hiermit verbundene strukturelle Qualität als auch auf die elektrischen Eigenschaften, die wichtig sind in Hinblick auf die Herstellung von Bauelementen. Als besonders geeignet für das Wachstum qualitativ hochwertiger Dünnschichten hat sich am Beispiel aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ eine thermische Vorbehandlung der MgO-Substrate bei hohen Temperaturen herausgestellt [230]. Die Vorbehandlung erzeugt eine hohe Dichte atomarer Stufen auf der Substratoberfläche, an denen während des Wachstumsprozesses eine Ausrichtung der Wachstumskeime während der ersten Lagen stattfindet und so das Wachstum qualitativ hochwertiger Schichten ermöglicht [207].

Bei der thermischen Vorbehandlung von MgO-Substraten variieren die Parameter in der Literatur deutlich, insbesondere auch die Dauer der Temperung mit Werten von 1 h bis 40 h (vgl. z. B. [209,314]). In [231] wurde der Einfluss der Temperparameter Temperatur, Zeit und Hintergrundatmosphäre auf die MgO-Substratoberfläche untersucht. Als optimal für die Vorbehandlung stellte sich dort eine Temperung unter Sauerstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1000°C bis 1050°C mit einer Dauer von 5 h heraus. Dies führte zu einer Oberfläche mit Terrassen, die über Stufen mit einer Höhe von ein bis zwei Einheitszellen verbunden sind. Die optimierten Temperbedingungen für die Substrate ermöglichten trotz einer Gitterfehlانpassung von 8 bis 10% das Wachstum hochqualitativer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Schichten [231].

Präparation der MgO-Substrate

Unsere Magnesiumoxid-Substrate stammen von der Firma *Crystec GmbH*. In Abbildung F.1 (a) und (b) sind eine unter den am besten geeigneten Bedingungen (5 h, 1050 °C, $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$) getemperte Magnesiumoxid-Substratoberfläche und das zugehörige Höhenprofil gezeigt. Es ist eine terrassenartige Oberfläche mit Stufen, welche die Höhe von ein bis zwei Einheitszellen des Magnesiumoxids aufweisen, zu erkennen. Teil (c) der Abbildung zeigt die zugehörige Temperkurve.

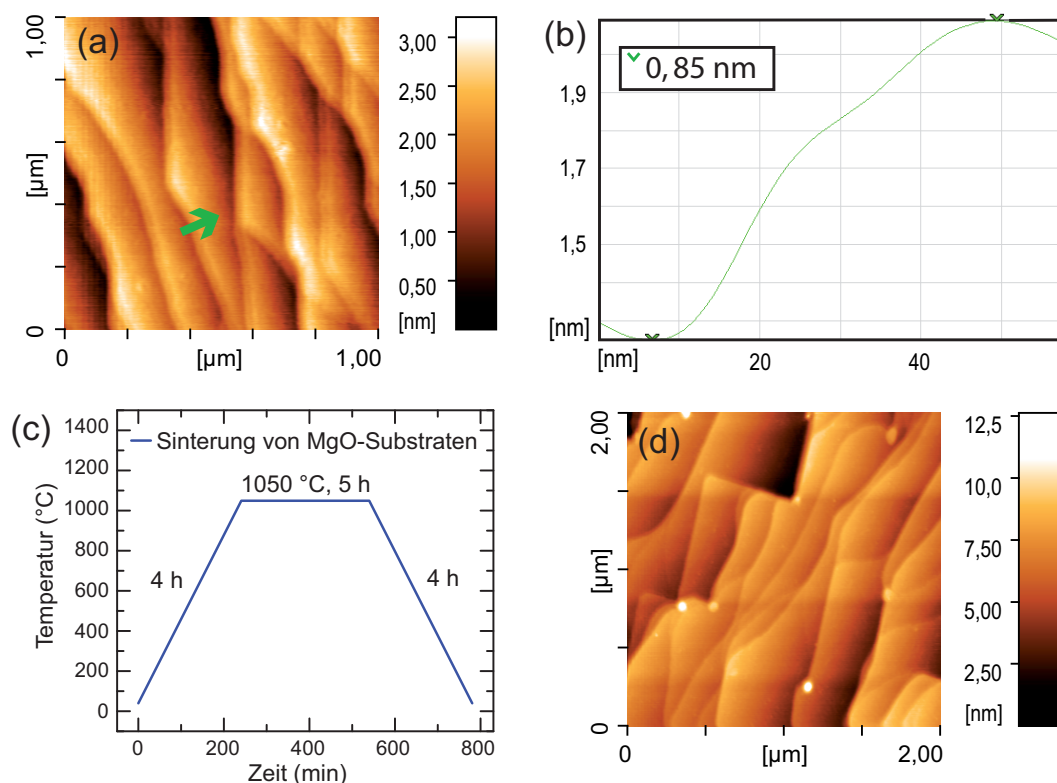


Abbildung F.1: (a) Rasterkraftmikroskopaufnahme der Oberfläche sowie (b) zugehöriges Höhenprofil eines bei 1050 °C für die Dauer von fünf Stunden getemperten Magnesiumoxidsubstrates. Die Oberfläche zeigt eine terrassenartige Struktur mit Stufen in der Höhe von ein bis zwei Einheitszellen. (c) Temperaturprofil der thermischen Vorbehandlung und (d) AFM-Aufnahmen von Magnesiumsubstratoberflächen, welche einer zu langen Temperzeit (10 h) ausgesetzt waren. Die Oberfläche besteht aus ineinandergewachsenen, nicht parallel ausgerichteten Stufen, die unterschiedliche Höhen von mehreren Vielfachen der Einheitszelle des Magnesiumoxids aufweisen.

In Abbildung F.1 (d) ist eine AFM-Aufnahme eines mit zu großer Dauer (10 h) getemperten Magnesiumoxid-Substrates gezeigt. Die Struktur der Oberfläche besteht ebenfalls aus Terrassen. Diese sind teilweise zusammengewachsen und weisen eine nicht parallele Orientierung auf. Die Höhenunterschiede der einzelnen Ebenen weisen die Höhen von mehreren Einheitszellen des Magnesiumoxids auf. In Tabelle F.1 sind die Parameter der Vorbehandlung der Magnesiumoxid-Substrate zusammenfassend dargestellt.

Vorbehandlung	(100)-MgO-Substrate
thermisch	1050 °C für 5 h bei $10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ (Rampen: $4, 2 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$)*

Tabelle F.1: Parameter der thermischen Vorbehandlung von (100)-MgO-Substraten (* vgl. Profil in Abbildung F.1 (c))

F.2 Lanthanaluminat

Das Material LaAlO_3 liegt bei Raumtemperatur in einer rhomboedrisch verzerrten Perowskitstruktur der Raumgruppe $R\bar{3}c$ vor [315]. Diese Struktur kann über eine pseudokubische Einheitszelle beschrieben werden. Bei einer Temperatur von $T_C = 813 \text{ K}$ findet ein Übergang von der pseudokubischen Struktur in die ideale, kubische Perowskitstruktur mit der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ statt [316]. Beide Strukturen unterscheiden sich durch eine Verdrehung der O₆-Oktaeder [317]. Bei 300 K beträgt die vergleichbare Gitterkonstante der pseudokubischen Struktur 0,37915 nm [96]. Weitere Informationen über den Strukturübergang sowie Zahlenwerte für die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur finden sich in [316].

Ebenso wie die anderen Perowskite kann LaAlO_3 als eine Lagenstruktur aus LaO (A-Seite) und AlO₂ (B-Seite) betrachtet werden [96]. An gesägten und mechanisch polierten Oberflächen mit leichtem Fehlschnittwinkel kommen prinzipiell beide Terminierungen vor.

Grundsätzlich ist eine überwiegende-AlO₂-Terminierung über eine chemische Behandlung mit Salzsäure möglich [227]. Maksimov et al. [232] verwendeten zusätzlich zur chemischen Terminierung einen Tempersschritt zur Ausheilung bei 750 °C und zeigten mithilfe von RHEED-Aufnahmen eine hohe Schichtqualität ihrer Substrate mit atomar glatter Oberfläche. Bei der Vorbehandlung von SrLaAlO_4 , bei der eine doppelte chemische Vorbehandlung zur einheitlichen Terminierung erforderlich ist, zeigte sich, dass eine signifikante Glättung der Stufen erst bei höheren Temperaturen zwischen 800 °C und 950 °C stattfindet [211].

Eine weitere Möglichkeit der Vorbehandlung von LaAlO_3 -Substraten besteht in der Verwendung von kochendem Wasser zur 15-minütigen chemischen Behandlung mit anschließendem Tempersschritt bei 1100 °C für die Dauer von 10 Stunden [96]. Insgesamt ergibt sich aus der Literatur, dass für eine Vorbehandlung der LaAlO_3 -Substrate eine Kombination aus chemischen und thermischen Methoden erforderlich ist.

Präparation der Lanthanaluminat-Substrate

Unsere Lanthanaluminat-Substrate (LaAlO_3) stammen von der Firma *CrysTec GmbH*. Sie werden in einer Größe von 10 mm × 10 mm bei einer Dicke von 1 mm geliefert. Ausgangspunkt der Präparation ist der Lieferzustand mit einer einseitig polierten Oberfläche in (001)-Orientierung.

Im ersten Schritt werden die Substrate zur AlO₂ (B-Seite) Terminierung 10 Minuten in Königswasser geätzt. Die Mischung für das Königswasser besteht aus drei Teilen 35-prozentiger Salzsäure (HCl) und einem Teil 65-prozentiger Salpetersäure (HNO₃). Während des Ätzvor-

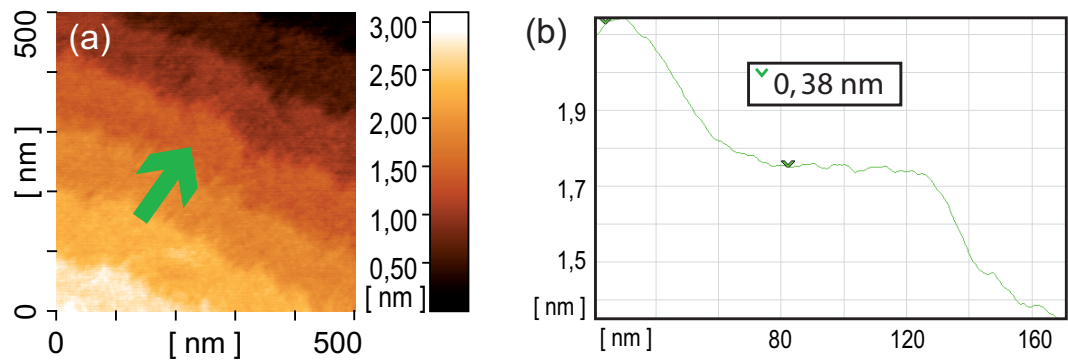


Abbildung F.2: (a) Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Oberfläche sowie (b) zugehöriges Höhenprofil eines chemisch vorbehandelten LaAlO_3 -Substrates. Die Oberfläche zeigt eine terrassenartige Struktur mit Stufen in der Höhe von einer Einheitszelle.

gangs wird das Königswasser mithilfe eines Magnetrührers durchmischt und so eine gleichmäßige Abtragung garantiert. Im Anschluss an den Ätzvorgang werden die Substrate dreimal jeweils 30 s in destilliertem Wasser gespült und anschließend getrocknet. In Abbildung F.2 ist eine AFM-Aufnahme eines chemisch vorbehandelten LaAlO_3 -Substrates mit zugehörigem Höhenprofil gezeigt.

Vorbehandlung (100)- LaAlO_3 mit AlO_2 -Terminierung	
chemisch	10 min in 3 : 1 $\text{HCL}(32\%) : \text{HNO}_3(65\%)$
thermisch	850 °C für 1,5 h ($10 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ O_2 , Rampen : 4, 5 $\frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$)

Tabelle F.2: Parameter für die Vorbehandlung der LaAlO_3 -Substrate

Im zweiten Schritt, einer Temperung für 1,5 h bei 850 °C, werden die Stufenkanten geglättet sowie etwaige Defekte ausgeheilt. Die Parameter für eine Vorbehandlung sind in Tabelle F.2 angegeben.¹

F.3 LSAT

$(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ (LSAT) ist ein gemischter Kristall aus den beiden Perowskiten LaAlO_3 und $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$ [234]. Das Verhältnis zwischen den beiden Anteilen beträgt: $(\text{LaAlO}_3)_{0,29} - (\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,35}$ [233]. Über einer Temperatur von 155 K liegt LSAT in der kubischen Perowskitstruktur der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ vor [235]. Die Gitterkonstante bei Raumtemperatur beträgt $a = 0,3868 \text{ nm}$ [211]. Für tiefe Temperaturen kann LSAT als tetragonale Struktur (Raumgruppe I4/mcm) beschrieben werden [211, 235].

In [227] wird berichtet, dass eine überwiegende $\text{AlO}_2/\text{TaO}_2$ -Terminierung der LSAT-Substratoberfläche durch eine Temperung an der Luft bei 1300 °C mit einer Dauer von zwei

¹Die Parameter für die Temperung können mit dem Fehlschnittwinkel variieren.

Stunden erreicht wurde. Auch die Terminierung der LSAT-Substratoberfläche mit chemischer und thermischer Vorbehandlung ist in [211] untersucht worden. Thermische Vorbehandlung führte, anders als in [227] berichtet, zu einer SrO/LaO₂-terminierten Oberfläche, wohingegen eine chemische Vorbehandlung mit Königswasser und anschließender Temperung zu einer AlO₂/TaO₂-Terminierung führte.

Präparation der LSAT-Substrate

Unsere (001)-LSAT-Substrate wurden von der Firma *CrysTec GmbH* mit der *Czochralski*-Methode hergestellt. Sie werden einseitig poliert in den Abmessungen $L \times B \times H = 10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$ geliefert.

Zur Vorbehandlung werden die Substrate mit $300\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{h}}$ auf 1240°C erhitzt, bei dieser Temperatur für zwei Stunden unter einem Sauerstofffluss von $10\frac{\text{L}}{\text{h}}$ getempert und anschließend wieder abgekühlt.

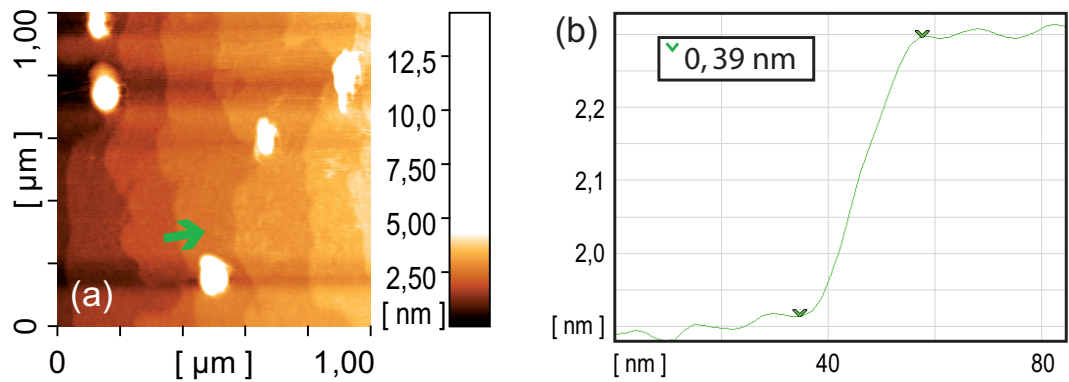


Abbildung F.3: (a) Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Oberfläche sowie (b) zugehöriges Höhenprofil eines bei 1240°C für die Dauer von zwei Stunden getemperten LSAT-Substrates. Die Oberfläche zeigt eine terrassenartige Struktur mit Stufen in der Höhe von einer Einheitszelle.

Abbildung F.3 (a) zeigt eine AFM-Aufnahme eines geeignet vorbehandelten LSAT-Substrates. Auf der Oberfläche ist eine regelmäßige Terrassenstruktur zu erkennen. Der Höhenunterschied der einzelnen Ebenen entspricht der Höhe einer Einheitszelle der LSAT-Kristallstruktur (vgl. Abb. F.3 (b)). Die Parameter der Vorbehandlung sind zusammenfassend in Tabelle F.3 gezeigt.

Vorbehandlung		LSAT
thermisch	1240 °C für 2 h bei 10 $\frac{\text{L}}{\text{h}}$ O ₂ (Rampen: 5 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$)	

Tabelle F.3: Parameter der thermischen Vorbehandlung von LSAT-Substraten

Prozess der Strukturierung

In den folgenden Abschnitten wird Prozess der fotolithografischen Strukturierung der Proben erläutert. Der *Prozess der Strukturierung* besteht aus mehreren Abschnitten. Der prinzipielle Verlauf ist in Abbildung 3.20 auf Seite 112 dargestellt.

G.1 Technik der Strukturierung

Zur Strukturierung wird die Technik der indirekten Fotolithografie eingesetzt, bei der die Übertragung der Struktur auf die Probe über eine für UV-Strahlung empfindliche Zwischenschicht, den Fotolack, erfolgt. Zu Beginn des Prozesses erfolgt die Aufbringung des Fotolackes. Die Struktur wird von einer Maske auf den Fotolack mittels UV-Strahlung übertragen. Der Fotolack ändert unter Bestrahlung seine Löslichkeit im Entwickler. Die Übertragung der Struktur erfolgt durch die Entwicklung des Fotolackes. Dadurch entsteht eine Haftmaske auf der Probe. Die Entfernung des Probenmaterials bzw. das Aufbringen der Kontakte kann nun durch subtraktive bzw. additive Strukturierung erfolgen (vgl. z. B. [318]).

Man unterscheidet zwischen Positiv- und Negativ-Fotolacken, je nachdem, ob die Löslichkeit unter UV-Bestrahlung steigt oder sinkt (vgl. z. B. [250]). Dementsprechend bezeichnet man den Prozess als *Positivlackprozess* oder *Negativlackprozess*. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fotolack *AZ5214* der Firma *Hoechst* für die Strukturierung eingesetzt. Dieser kann sowohl als Positivlack für den Positivlackprozess als auch als Umkehrlack für den Umkehrlackprozess, einer Art Negativlackprozess, eingesetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Positivlackprozess zur subtraktiven Strukturierung der Proben und der Umkehrlackprozess zur additiven Strukturierung beim Anbringen der Kontakte eingesetzt. Der Ablauf beider Prozesse ist in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

G.1.1 Positivlackprozess

Der Positivlackprozess findet Anwendung bei der subtraktiven Strukturierung von Proben. Es ist der einfachere und stabilere Prozess.

Der Prozess besteht prinzipiell aus fünf Schritten. Im Anschluss an die Reinigung erfolgt die Aufbringung des Fotolackes. Im nächsten Schritt wird dieser durch eine Maske hindurch belichtet. Dadurch erfolgt in den belichteten Bereichen lokal eine Erhöhung der Löslichkeit des

Fotolackes im Entwickler. Die belichteten Bereiche des Fotolackes werden im darauf folgenden Schritt durch den Entwickler entfernt. Den Abschluss des Prozesses bildet der Ätzprozess, in dem durch subtraktive Strukturierung die nicht mit Fotolack bedeckten Bereiche der Dünnschicht von der Substratoberfläche entfernt werden.

G.1.2 Umkehrlackprozess

Der Umkehrlackprozess wird bei der additiven Strukturierung zum Anbringen der Kontakte eingesetzt. Der Prozess ist weniger stabil als der Positivlackprozess, ermöglicht aber eine definiertere Ablösung des Fotolackes im Anschluss an das Aufbringen von Material [249].

Der Umkehrlackprozess besteht prinzipiell aus acht Schritten. In den ersten beiden Prozessschritten erfolgen die Reinigung und das Aufbringen des Fotolackes. Nun erfolgt die Belichtung des Fotolackes durch eine Maske hindurch. In einem anschließenden Tempersschritt findet der thermische Abbau der Löslichkeit in den belichteten Gebieten statt. Mit einer Flutbelichtung wird im nächsten Schritt die Löslichkeit in den vorher unbelichteten Gebieten erhöht. Im nun folgenden Entwicklungsschritt werden die während der Belichtung durch die Maske verdeckten Gebiete entfernt. Nun wird durch additive Strukturierung das Material für die elektrische Kontaktierung aufgewachsen. Optional kann zur Verbesserung der Anhaftung der Kontakte vor deren Aufbringung über einen Trockenätzprozess eine subtraktive Strukturierung der nicht mit Fotolack bedeckten Gebiete erfolgen. In einem abschließenden *Lift-off*-Schritt wird der direkt auf dem Schichtmaterial befindliche Anteil des Fotolackes entfernt.

Die Kontakte bleiben zurück. Eine Ablösung des Fotolackes kann nur erfolgen, wenn das Lösemittel den Fotolack angreifen kann, d. h. es müssen Zwischenräume zwischen den Anteilen, die auf dem Fotolack aufgewachsen sind, und den auf der Schicht schlüssig aufgewachsenen Anteilen existieren. Beim Belichten entstehen, bedingt durch Beugung des Lichtes, verschwommene Grenzbereiche in der Umgebung der Kanten des Fotolackes (*Proximity*-Effekte [249]). Bei der Verwendung des Positivlackprozesses führt dies zu abgeflachten Kanten, bei der Verwendung des Umkehrlackprozesses hingegen zu unterschrittenen Kanten des Fotolackes. Nur bei unterschrittenen Kanten entstehen nach dem Aufbringen von Material Zwischenräume, in denen der Entwickler angreifen kann. Ein reibungsloser *Lift-off*-Prozess ist daher nur durch Anwendung des Umkehrlackprozesses garantiert.

G.2 Vorbereitende Arbeitsschritte

In den folgenden Abschnitten sind detailliert die vorbereitenden Arbeitsschritte beschrieben, die sowohl bei der Strukturierung der Schichten und Multilagen als auch beim Anbringen der Kontakte Anwendung finden. Diese bestehen aus dem *Reinigungsprozess*, dem *Aufbringen des Fotolackes* sowie der Entfernung der überhöhten Bereiche des Fotolacks an den Rändern (*Randentlackung*) der Probe.

G.2.1 Reinigungsprozess

Die Reinigung der Schichten und Multilagen erfolgt mittels eines Ultraschallbades. Dazu werden die Proben aufeinanderfolgend zweimal im Aceton- und einmal im Isopropanolbad bei

mittlerer Stufe jeweils für die Dauer von drei Minuten gereinigt. Anschließend wird die Oberfläche der Proben mit Stickstoff getrocknet.

Zur Entfernung von Feuchtigkeit und zur Verbesserung der Haftfähigkeit der Oberfläche werden die Proben auf einer Heizplatte für die Dauer von mindestens zehn Minuten bei einer Temperatur von 120 °C erwärmt.

G.2.2 Aufbringen des Fotolackes

Das Aufbringen des Fotolackes erfolgt mithilfe einer Lackschleuder. Die Probe wird auf das Futter der Lackschleuder gelegt und durch Unterdruck fixiert. Die Aufbringung des Fotolackes erfolgt manuell mittels einer Spritze. Mit einem am vorderen Ende der Spritze befestigten Silikonschlauch wird der Fotolack aus dem Aufbewahrungsbehälter gesaugt. Nach Entfernung der Luftblasen aus der Spritze wird die Probe in einem Zug mit Fotolack benetzt. Im Anschluss an das Benetzen ist die Oberfläche der Probe komplett mit Fotolack bedeckt. Luftblasen dürfen nicht vorhanden sein.

Im nächsten Schritt erfolgt das Aufschleudern des Fotolackes. Während der Rotation wirken Zentrifugalkräfte auf den Fotolack. Dadurch fließt dieser gleichmäßig zu den Rändern der Probe hin ab. Die Dicke der Fotolackschicht verringert sich und Unebenheiten, die durch das Aufbringen des Fotolackes entstanden sind, werden größtenteils ausgeglichen. Außerdem verdampfen Anteile des Lösemittels. Insgesamt steigt die Viskosität und der Lackfluss kommt zum Erliegen. Im Anschluss an das Aufschleudern erfolgt eine Temperung der Fotolackschicht. Dadurch wird die Konzentration an Restlösemittel weiter verringert. Außerdem werden die an der Oberfläche vorhandenen Unebenheiten weiter abgebaut (vgl. z. B. [318]).

Entstehung und Größe der Randwälle können durch den Schleuderprozess beeinflusst werden (für Details vergleiche [250]). Zur Optimierung des Schleuderprozesses wurden verschiedene Futter zur Befestigung der Probe und verschiedene Schleuderprozeduren getestet. Die Ausdehnung der Randwälle wurde mit dem Rasterkraftmikroskop kontrolliert.

Beste Ergebnisse wurden mit einer Umdrehungszahl von 4000 rpm bei einer Aufschleuderzeit von 30 s unter Verwendung von schnellen Rampen mit einer Anstiegsgeschwindigkeit von $1000 \frac{\text{rpm}}{\text{s}}$ erzielt. Die Temperung des *Prebake*-Prozesses wurde auf einer Heizplatte bei 90 °C für die Dauer von 3 min durchgeführt.

G.2.3 Randentlackung

Der Prozess der Randentlackung dient der Entfernung von Lackanhäufungen an den Rändern der Probe, die im Anschluss an das Aufbringen des Fotolackes zurückgeblieben sind. Die Wälle an den Rändern verhindern ein planes Aufliegen der Maske und verschlechtern beim Strukturierungsprozess das exakte Übertragen der Struktur. Die Entfernung der Randwälle wird sowohl vor dem Prozess des Aufprägens eines Musters als auch vor dem Anbringen der Kontakte durchgeführt. Dieser Prozess ist ein Positivlackprozess.

Belichten

Ausgangspunkt für den Prozess des Belichtens ist eine mit Fotolack versehene Probe. Als Maske zur Randentlackung dient eine Glasscheibe, die abzüglich eines kleinen Bereichs des

Randes der Probe mit einer Kupferschicht in der Größe der Probe beschichtet ist. Dadurch wird nur der Rand der Probe belichtet und der übrige Bereich der Probe bleibt unbelichtet.

Die Belichtung der Proben erfolgt mit einem Belichter der Firma *Karl Süss* des Typs *MJB 3 UV400*. Der Prozess der Belichtung erfolgt mit einer konstanten Leistung von 325 Watt für eine Dauer von 45 s.

Entwickeln

Im Entwicklungsprozess erfolgt die Fertigstellung der Haftmaske für den Positivlackprozess. Die belichteten Bereiche werden durch den Entwickler gelöst.

Die Probe wird zunächst 30 s in den Entwickler (*MF-319*) getaucht und anschließend jeweils 5 s zur Spülung in drei Gefäßen, die mit destilliertem Wasser gefüllt sind, geschwenkt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Die Entwicklungszeit kann u. a. abhängig vom Alter des Entwicklers und von den Umgebungsbedingungen variieren [318]. Im Anschluss an den Entwicklungsprozess erfolgt eine Kontrolle der Haftmaske unter dem Mikroskop des Maskaligners.

Durch die relativ lange Belichtungszeit wird der Rand der Probe überbelichtet. Dadurch ist es möglich, im Entwicklungsprozess die dickere Fotolackschicht an den Rändern zu entfernen. Gleichzeitig führt dies zu verschwommenen Fotolackkanten, die allerdings beim Prozess der Randentlackung nur von geringer Bedeutung sind.

G.3 Aufprägung eines Musters

Die Aufprägung eines Musters erfolgt mit dem Positivlackprozess mit anschließender subtraktiver Strukturierung durch physikalisches Ätzen. Ausgangspunkt der nachfolgenden Schritte ist eine belackte Probe, deren Lackanhäufungen an den Kanten entfernt wurden.

G.3.1 Fotolithografische Strukturierung

Die Reinigung und das Aufbringen des Fotolacks erfolgt nach dem weiter oben standardmäßig beschriebenen Prozess. Die Belichtung erfolgt mit dem Belichter der Firma *Karl Süss*. Die Probe wird im Modus der konstanten Intensität von 9 Skt. ($\cong 300$ Watt) für die Dauer von 5 s durch die Maske hindurch belichtet.

Nach der Entwicklung der Probe bleibt die Haftmaske aus Fotolack zurück. Die Details des Entwicklungsprozesses sind weiter oben detailliert beschrieben.

G.3.2 Physikalisches Ätzen

Die Entfernung des Materials in den Fenstern der Haftmaske erfolgt durch einen anisotropen Trockenätzprozess. Anwendung findet die Technik des plasmagestützten Ar-Ion-Ätzens. Details zum Plasmaätzen finden sich in [90, 319].

Die Dauer des Ätzvorganges ist vom Material und von der Schichtdicke abhängig. Das Ende des Ätzprozesses erfolgt, wenn das Schichtmaterial in den Bereichen der Fenster der Fotolackhaftmaske komplett entfernt wurde. Die Kontrolle, ob dort das Substrat erreicht wurde, erfolgt optisch oder mithilfe einer Massenspektrometermessung (vgl. Abb G.1).

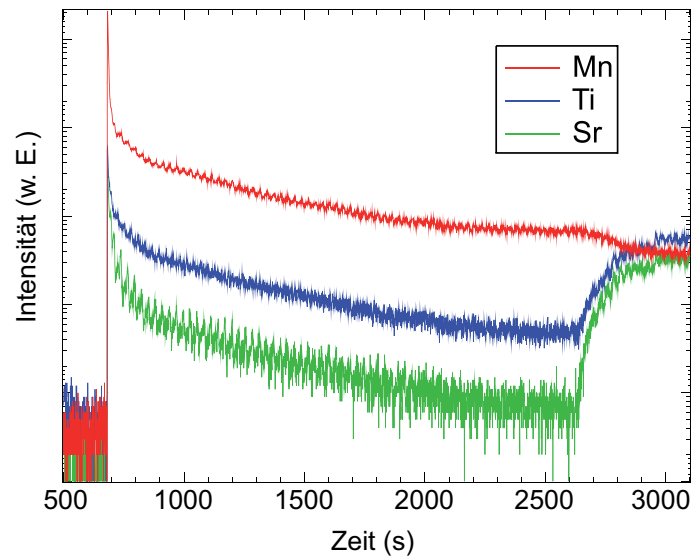


Abbildung G.1: Massenspektrometermessung während des Trockenätzvorgangs einer 500 nm dicken $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht, die auf einem SrTiO_3 -Substrat aufgewachsen wurde. Der Verlauf der Elemente Mn, Ti und Sr in der abgesaugten Luft ist dargestellt. Der Zeitpunkt, an dem das Schichtmaterial in den Fenstern der Maske komplett entfernt wurde, ist am Anstieg des Vorkommens von Titan (Ti) und Strontium (Sr) sowie am Abfall des Mangans (Mn) zu erkennen [294].

G.4 Anbringen der ohmschen Kontakte

Ausgangspunkt für das Anbringen der ohmschen Kontakte ist eine mit Fotolack versehene Probe, deren Lackanhäufungen an den Rändern bereits entfernt wurden. Gegebenenfalls wurde der Probe im Positivlackprozess ein Muster aufgeprägt. Das Anbringen der Kontakte erfolgt mit dem fotolithografischen Umkehrlackprozess, gefolgt von der additiven Strukturierung des Aufwachsens der Kontakte.

G.4.1 Fotolithografische Strukturierung

Als fotolithografische Technik findet der Umkehrlackprozess Verwendung.

Belichten

Im ersten Belichtungsschritt erfolgt die Belichtung durch die Maske mit einem Belichter der Firma *Karl Süss* bei konstanter Intensität (7 – 9 Skt) mit einer Dauer von 3 – 5 s.¹

Tempern

Die Probe wird für die Dauer von 1 min bei einer Temperatur von 110 °C auf einer Heizplatte getempert. Dadurch erfolgt in den durch die Maske bestrahlten Gebieten ein thermischer Abbau der Löslichkeit.

¹Die Belichtungszeit ist abhängig von Material und Schichtdicke und muss gegebenenfalls vor Beginn der Strukturierung an einer Testschicht überprüft werden.

Flutbelichten

Zur Erhöhung der Löslichkeit des Fotolackes in den bisher unbelichteten Bereichen wird die gesamte Oberfläche der Probe für die Dauer von 30 s flutbelichtet.

Entwickeln

Im Entwicklungsprozess erfolgt die Fertigstellung der Haftmaske für den Umkehrlackprozess. Die durch die Maske belichteten Bereiche werden durch den Entwickler entfernt. Prozess und Vorgehensweise beim Entwickeln sind mit dem weiter oben beschriebenen Verfahren identisch.

G.4.2 Physikalisches Ätzen

Zur Verbesserung der Haftfähigkeit der Oberfläche wird in den Fenstern der Fotolackhaftermaske, in denen später die Kontakte aufgebracht werden, mit der Methode des plasmaunterstützten Ar-Ionen-Ätzens, in einem kurzen, ca. zehnminütigen Ätzvorgang etwas Material abgetragen. Die exakte Dauer des Ätzvorgangs ist schichtdicken- und materialabhängig.

G.4.3 Aufwachsen der Kontakte

In diesem Prozessschritt werden die Kontaktmaterialien in den Fenstern der Fotolackhaftermaske deponiert. Die Kontakte werden aufgesputtert. Zunächst wird eine wenige Nanometer dicke Silberschicht als Haftvermittler aufgebracht. Anschließend werden ca. 100 nm Gold aufgewachsen.

G.4.4 Lift-off-Prozess

Der *Lift-off*-Prozess dient der Ablösung des Fotolackes. Die Proben werden dafür in ein Ultraschallbad aus Aceton gelegt. Das Aceton greift den schlüssig auf die Schicht aufgewachsenen Fotolack in den Zwischenräumen an und löst diesen ab. Auf der Probe verbleiben die schlüssig aufgewachsenen Kontakte.

G.5 Hinweis

Der oben beschriebene Prozess ist erprobt und funktioniert mit den im Reinraum des *Instituts für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik* vorhandenen Geräten und Materialien sowie den aufgewachsenen Schichten. Der Prozess ist von vielen verschiedenen Faktoren, wie der Lampe des Belichters, dem verwendeten Fotolack, dem Alter des Entwicklers, der Luftfeuchtigkeit im Reinraum, dem Reflexions- und Absorptionsverhalten des Schichtmaterials, usw. abhängig. Die Prozessparameter müssen regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls angepasst werden.² Hinweise für die Anpassung bzw. Einrichtung eines Strukturierungsprozesses finden sich in [250].

²Ein Teil der Schichten wurde in einem anderem Reinraum mit einem anderen Belichter strukturiert. Die Prozessparameter weichen daher von den weiter oben angegebenen zum Teil ab.

Methoden der Charakterisierung

In den nachfolgenden Abschnitten sind Hinweise zur Durchführung von Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM), dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Röntgendiffraktometer (XRD) aufgeführt.

H.1 AFM

Hinweise zur Bedienung des Rasterkraftmikroskopes:

- Voraussetzung für die Aufnahme von qualitativ hochwertigen AFM-Bildern in hoher Auflösung ist eine saubere Probenoberfläche. Der *Cantilever* rastert die Oberfläche ab. Die maximale Auflösung wird durch die größte gemessene Erhöhung bestimmt. Sind auf der Oberfläche Partikel (wie Staub) in der Höhe um 1 µm vorhanden, ist es nicht möglich, Unebenheiten auf der eigentlichen Oberfläche im Nanometerbereich aufzulösen. Auch kann der *Cantilever*, falls dieser auf sporadisch auftretende Unebenheiten trifft, zerstört werden. Eine gebrochene bzw. verunreinigte Spitze ist in den Messungen an sich wiederholenden Strukturen zu erkennen.
- Vor Beginn der Messung ist eine Nivellierung der Probe zwingend erforderlich. Je besser die Ausrichtung der Probe, desto besser ist das spätere Messergebnis. Abweichungen von der horizontalen Ausrichtung können zwar über Korrekturrechnungen korrigiert werden, insgesamt verschlechtert sich aber dadurch die Qualität der Aufnahme.
- Grundsätzlich sind AC-¹ und DC-Messungen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Messungen mit AC-*Cantilevern* durchgeführt. Diese sind bei gleicher Qualität der Aufnahmen vom Aufwand und von den Kosten her wesentlich günstiger. DC-Messungen sind nur bei Spezialanwendungen, wie z. B. der Durchführung von Messungen in Flüssigkeiten, zu empfehlen.
- Während der Messung ist auf eine ausreichende Rastergeschwindigkeit zu achten. Bei einer Aufnahmedauer von größer als 1–2 min ist die Entstehung von Artefakten, bedingt durch ein Driften der Parameter, wahrscheinlich.

¹ *alternating current*

- Bei glatter Oberfläche erhöht sich die Messgenauigkeit mit jeder Aufnahme. Daher ist es ratsam, für optimale Ergebnisse mehrere Bilder desselben Bereichs hintereinander aufzunehmen. Weisen zwei aufeinanderfolgende Messungen dieselbe Auflösung auf, ist das Optimum erreicht.
- Für Messungen von Oberflächen mit einer Höhendifferenz von weniger als 1 nm muss die Funktion der z -Linearisierung ausgeschaltet werden. Dadurch verringert sich das Rauschen in der Aufnahme. Ist die Funktion der z -Linearisierung abgewählt, werden die Angaben der Höhen in den Bildern um einen Faktor verfälscht. Die Höhenangaben müssen um den Faktor zwei korrigiert werden. Gegebenenfalls ist eine separate Kalibrierung der Höhe möglich. In letzterem Fall entfällt der Korrekturfaktor.
- Es kann sinnvoll sein, im Messprogramm einen Offset von der ermittelten Resonanzfrequenz für die AC-Messung einzustellen. Dies führt teilweise zu besseren Ergebnissen.
- Es gibt verschiedene Hersteller von *Cantilevern*. Die in dieser Arbeit eingesetzten *Cantilever* haben die Bezeichnung *Pointprobe* bzw. *Arrow*. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das Schwingverhalten der *Arrow-Cantilever* geeigneter für die Durchführung von AFM-Aufnahmen ist, dafür aber die Spitzen der *Pointprobe-Cantilever* wesentlich schärfer sind. Daher empfiehlt sich für die Aufnahme grober Strukturen im Bereich von mehreren 10 nm der Einsatz von *Arrow-Cantilevern*, für die Aufnahme von Strukturen mit Höhen geringer als 1 nm ist hingegen die Verwendung der *Pointprobe-Cantilever* zwingend erforderlich. Für Details vergleiche [320].
- Bei ungleichmäßig gewachsenen Schichten sind Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Oberfläche notwendig. Eine automatische Aufnahme ist über die Programmierung von Skripten möglich.

H.2 REM

Hinweise zur Bedienung des Rasterelektronenmikroskops:

- Das REM verfügt über kein aktives System zur Schwingungsdämpfung. Die Dämpfung erfolgt passiv mittels Luftpolstern. Daher ist vor Beginn der Untersuchungen eine Kontrolle der Funktionsfähigkeit der Dämpfer erforderlich. Gegebenenfalls muss die Luft der Dämpfer manuell nachgefüllt werden.
- Die Erfahrung zeigten, dass zum Aufkleben der Proben auf den Probenhaltern eine Befestigung mit Leitsilber gegenüber der Befestigung mit Kohlepad zu bevorzugen ist. Die Befestigung über die Kohlepad ist in vielen Fällen nicht ausreichend und kann zum Auftreten von Bewegungsartefakten in den Bildern führen.
- Es ist zu empfehlen, bei jeder Messkampagne eine Standard-Goldprobe in den Probenhalter einzubauen und für grundsätzliche Einstellungen (u. a. Beschleunigungsspannung und Detektoreinstellung) sowie die Korrektur des Astigmatismus einzusetzen.

- Bei der Mittelung der Informationen zur Bildaufnahme ist auf eine geeignete Anzahl zu achten. Durch eine zu hohe Anzahl an Mittelungen können in den Aufnahmen, bedingt durch ein Driften der Parameter, Artefakte entstehen.
- Das Rasterelektronenmikroskop ist nicht mit einem EDX-(*energy dispersive X-ray*-)Detektor ausgestattet. Für die Bestimmung der Materialzusammensetzung musste daher auf das REM vom *Institut für Werkstoffe* der *Technischen Universität Braunschweig* ausgewichen werden.²

H.3 XRD

Hinweise zur Bedienung des Röntgendiffraktometers:

- Strom und Spannung an der Anode können maximal auf Werte von $I = 40 \text{ mA}$ und $U = 45 \text{ kV}$ eingestellt werden. Bei diesen Werten erhält man die maximale Intensität für die Röntgenreflexe. Bei der Einstellung ist darauf zu achten, dass die Intensität des am stärksten ausgeprägten Reflexes den Detektor nicht schädigt. Als Richtwert für eine geeignete Einstellung gilt ein Wert von 100.000 cps.
- Die Befestigung der Probe erfolgt auf dem Probenhalter. Je nach Messaufgabe stehen verschiedene Halter zur Verfügung. Der Halter darf keine intensitätsstarken Reflexe im Winkelbereich der Messung aufweisen. Andernfalls muss mittels einer Kalibriermessung das Diffraktogramm des Halters aufgenommen und von der eigentlichen Messung subtrahiert werden. Wird die Probe mittels eines Klebstoffs auf dem Halter befestigt, darf dieser ebenfalls keine Reflexe im interessierenden Winkelbereich aufweisen. Am besten geeignet ist amorphes Material. Für die Diffraktometriemessungen wird als Klebstoff *Fixogum* eingesetzt. Es existieren auch geeignete Sorten an *Tesafilm*. Im Zweifel muss dies durch eine separate Messung verifiziert werden.

²Die Bedienung des Gerätes erfolgte durch Peter Pfeiffer am *Institut für Werkstoffe* der *Technischen Universität Braunschweig*.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung	Definition
AC	Wechselstrom (<i>alternating current</i>)	Seite 267
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscope</i>)	Seite 72
BTO	BaTiO ₃ (Bariumtitanat)	Seite 22
CCD	<i>charge-coupled device</i>	Seite 66
CMR	kolossaler Magnetwiderstand (<i>colossal magneto resistance</i>)	Seite 12
DC	Gleichstrom (<i>direct current</i>)	Seite 74
EDX	<i>energy dispersive X-ray</i>	Seite 254
EZ	E inheitszelle	Seite 185
fc	<i>field cooled</i>	Seite 161
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)	Seite 153
GMR	Riesenmagnetwiderstand (<i>giant magneto resistance</i>)	Seite 13
LCMO	La _{1-x} Ca _x MnO ₃ (Lanthankalziummanganat)	Seite 9
LED	Leuchtdiode (<i>light-emitting diode</i>)	Seite 169
LSAT	(La,Sr)(Al,Ta)O ₃	Seite 96
MBE	Molektularstrahlepitaxie (<i>molecular beam epitaxie</i>)	Seite 47
ML	M onolage	Seite 186
MOKE	M agneto-optischer K err- E ffekt	Seite 55
NGO	NdGaO ₃ (Neodymgalat)	Seite 93
PLD	Gepulste Laserdeposition (<i>pulsed laser deposition</i>)	Seite 30
PLID	Intervalldeposition (<i>pulsed laser interval deposition</i>)	Seite 54
PVD	<i>physical vapour deposition</i>	Seite 30
RHEED	Beugung hoch-energetischer Elektronen (<i>reflection high energy electron diffraction</i>)	Seite 37
REM	R asterelektronen m ikroskop	Seite 72
RMS	<i>root-mean-squared</i>	Seite 158
RTM	<i>repeated temperature modulation</i>	Seite 128
SCAM	ScAlMgO ₄ (Scandiumaluminiummagnesiumoxid)	Seite 83
SQUID	<i>Superconducting quantum interference device</i>	Seite 55
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>scanning tunneling microscopy</i>)	Seite 49
STO	SrTiO ₃ (Strontiumtitanat)	Seite 87
Target	Materialvorrat für die Ablation	Seite 75
UV	u ltraviolett	Seite 111
XRD	Röntgendiffraktometer (<i>X-ray diffraction</i>)	Seite 72
zfc	<i>zero field cooled</i>	Seite 161

Abbildungsverzeichnis

1.1	Wurtzitstruktur des Zinkoxid	6
1.2	Zusammenhang zwischen mechanischer, thermischer und elektrischer Energie . . .	8
1.3	Perowskitstruktur des $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	10
1.4	Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	11
1.5	CMR-Effekt an $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten	12
1.6	Energieniveaus des dreiwertigen Manganions	14
1.7	Schematische Darstellung des Doppelaustauschprozesses	15
1.8	Mn-O-Mn-Bindungswinkel	16
1.9	(Multi-)Ferroische Phasen und deren Beeinflussung	17
1.10	Perowskitstruktur des BaTiO_3	22
1.11	Phasendiagramm und Permittivität von Bariumtitanat in Abhängigkeit von der Temperatur	23
1.12	Prozesse beim Wachstum	25
1.13	Wachstumsarten der Heteroepitaxie	27
1.14	Wachstumsarten der Homoepitaxie	28
1.15	Prinzip der gepulsten Laserdeposition	31
1.16	Darstellung der RHEED-Anordnung	37
1.17	<i>Ewald</i> -Konstruktion der RHEED-Beugungsbilder	39
1.18	RHEED-Beugungsbilder realer Strukturen	41
1.19	RHEED-Beugungsmuster und zugehörige Oberflächenstrukturen	42
1.20	RHEED-Beugungsmuster und zugehörige Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit von der Inselform	44
1.21	RHEED-Beugungsmuster einer texturierten Schicht	45
1.22	Modell zur Entstehung von Oszillationen der RHEED-Intensität	47
1.23	Darstellung des <i>Top-Layer-Interference</i> -Modells	51
1.24	Gegenüberstellung von Lagenwachstum und Stufenwachstum im Bezug auf die RHEED-Charakterisierung	53
2.1	Grundlegender Aufbau des <i>in-situ</i> RHEED-PLD-Systems	58
2.2	Strahlprofil des <i>Excimer</i> -Lasers	60
2.3	Anordnung von Target, Substrat sowie Laserstrahl und Position des Laserspots auf dem Target	61
2.4	Anordnung der optischen Komponenten für den Strahlengang	62
2.5	Fotografien der PLD-Anlage	64

2.6	Fotografien und Zeichnungen des Targetwechslers	70
3.1	Fotografien gefertigter Targets	75
3.2	Prozessablauf der Targetherstellung	76
3.3	Optimale Temperbedingungen und Röntgenuntersuchungen für Targets aus BaTiO ₃	78
3.4	Optimale Temperbedingungen und Röntgenuntersuchungen für Targets aus dem Material La _{1-x} Ca _x MnO ₃	81
3.5	Optimale Temperbedingungen und Röntgenuntersuchungen für Targets aus Zinkoxid	83
3.6	Optimale Temperbedingungen und Röntgenuntersuchungen für ScAlMgO ₄ -Targets	85
3.7	Kristallstruktur und mögliche Oberflächenterminierungen von SrTiO ₃	87
3.8	AFM-Untersuchungen an chemisch vorbehandelten SrTiO ₃ -Substraten	90
3.9	AFM-Aufnahmen vorbehandelter SrTiO ₃ -Oberflächen	91
3.10	AFM-Aufnahme und Höhenprofil einer optimal vorbehandelten Oberfläche eines SrTiO ₃ -Substrates	93
3.11	Darstellung der Kristallstruktur von NdGaO ₃	93
3.12	AFM-Messungen und Höhenprofil der Oberfläche von Substraten aus NdGaO ₃	95
3.13	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Saphir	97
3.14	AFM-Untersuchungen an vorbehandelten Saphirsubstraten	99
3.15	Ergebnisse der AFM-Untersuchungen an getemperten Saphirsubstraten	100
3.16	AFM-Untersuchungen an GaN/Saphirsubstraten	101
3.17	Fotografie der Position des Elektronenstrahls auf dem Substrat und RHEED-Beugungsbild nach abgeschlossenem Einstellungsprozess	106
3.18	AFM-Aufnahmen verschiedener Oberflächen	109
3.19	REM-Aufnahmen verschiedener Oberflächen	110
3.20	Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses	112
4.1	RHEED- und AFM-Untersuchungen beim Wachstum von Zinkoxid mit $E_T = 1,2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$	117
4.2	RHEED-Untersuchungen des Wachstums von Zinkoxid mit einer Energiedichte von $E_T = 1,8 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$	118
4.3	AFM-Untersuchungen von Zinkoxid-Schichtoberflächen bei verschiedenen Hintergrunddrücken	119
4.4	Untersuchungen des Wachstums von Zinkoxidschichten bei niedrigen Temperaturen	120
4.5	Untersuchungen des Wachstums von Zinkoxid bei hohen Temperaturen	121
4.6	Epitaktische Beziehungen zwischen Zinkoxidschicht und Substrat innerhalb der Ebene	123
4.7	Untersuchungen zur strukturellen Qualität an konventionell gewachsenen Zinkoxidschichten	124
4.8	Untersuchungen des Wachstums von ScAlMgO ₄ -Schichten	129
4.9	RHEED-Untersuchungen zur Intervalldeposition von Zinkoxid auf Saphir	134
4.10	RHEED- und AFM-Untersuchungen zur Intervalldeposition von Zinkoxid auf Saphir	135
4.11	<i>In-situ</i> RHEED-Untersuchungen zum Vergleich der Methoden der kontinuierlichen und der Intervalldeposition von Zinkoxid	136
4.12	AFM- und REM-Untersuchungen zum Vergleich der Methoden der kontinuierlichen Deposition und der Intervalldeposition von Zinkoxid	137
4.13	Untersuchung der RHEED-Intensität beim Wachstum von Zinkoxid auf GaN/Saphir	139

4.14	RHEED-Intensitätsoszillationen während des Wachstums von Zinkoxid	140
4.15	RHEED-, AFM-, REM- und XRD-Messungen einer in Intervallen auf GaN/Saphir gewachsenen Zinkoxidschicht	141
4.16	<i>In-situ</i> RHEED-Untersuchungen zum Vergleich der kontinuierlichen Deposition mit der Methode der PLID beim Wachstum von Zinkoxid auf GaN/Saphir	142
4.17	AFM- und REM-Aufnahmen zum Vergleich der Methoden der kontinuierlichen Deposition und der PLID beim Wachstum von Zinkoxid auf GaN/Saphir	143
4.18	Oszillationen der RHEED-Intensität während des Wachstums von $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$	146
4.19	<i>In-situ</i> RHEED- und AFM-Untersuchungen an einer mit Intervalldeposition ge- wachsenen $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht	149
4.20	Strukturellen Charakterisierung einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht mittels RHEED- Untersuchungen	151
4.21	Strukturelle Untersuchungen des Wachstums von $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Schichten	152
4.22	Fotografie und Rasterkraftmikroskopieaufnahme der Oberfläche einer Probe aus $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	153
4.23	<i>In-situ</i> RHEED-Untersuchungen an einer $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ -Schicht	156
4.24	XRD-Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten für verschiedene Kalziumdotierungen	157
4.25	AFM-Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten für verschiedene Kalziumdotierungen	158
4.26	SQUID-Magnetometer-Messungen einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht	160
4.27	SQUID-Magnetometer-Messungen an $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Schichten mit verschiede- nen Kalziumdotierungen	162
4.28	<i>Van-der-Pauw</i> -Messungen einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht bei unterschiedlichen Magnetfeldern	163
4.29	Verlauf der RHEED-Intensität während des Wachstums der Dünnschicht <i>MOKE#5</i>	166
4.30	RHEED- und AFM-Bilder der 500 nm dicken $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht	167
4.31	Fotografie einer strukturierten $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht	168
4.32	Darstellung des neuen <i>MOKE</i> -Messaufbaus	169
4.33	<i>MOKE</i> -Messungen an $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten	170
4.34	Zeitliches Verhalten der Domänen in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten	171
4.35	<i>MOKE</i> -Messungen an vicinalen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichten bei einer Tempe- ratur von 15 K	172
4.36	<i>MOKE</i> -Messungen an einer $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Dünnschicht bei $T = 40\text{ K}$	173
4.37	Plasmakeule während der Ablation von BaTiO_3	175
4.38	RHEED-, AFM-, und REM-Aufnahmen einer BaTiO_3 -Schicht	175
4.39	RHEED-, AFM-, und REM-Aufnahmen einer BaTiO_3 -Schicht hoher struktureller Güte	176
4.40	<i>In-situ</i> Verlauf der RHEED-Intensität einer BaTiO_3 -Dünnschicht	177
4.41	<i>In-situ</i> RHEED-Beugungsbilder des Wachstums der Supergitter zur Charakteri- sierung der einzelnen Lagen	180
4.42	<i>In-situ</i> RHEED-Beugungsbilder des Wachstums der Supergitter zur Charakteri- sierung in Abhängigkeit von der Gesamtdicke	181
4.43	RHEED- und AFM-Untersuchungen an Supergittern	182
4.44	Untersuchung der Veränderung der Gitterparameter eines Supergitters	183
4.45	SQUID-Magnetometer-Messungen an multiferroischen Supergittern	185

A.1	Gittervektoren und Elementarzelle eines tetragonalen Kristalls	224
A.2	Darstellung einer Ebene im Kristall in Achsenabschnittsform	225
B.1	<i>Bragg</i> -Bedingung	228
B.2	Skizze zur Herleitung der <i>Laue</i> -Gleichungen	229
B.3	<i>Ewald</i> -Konstruktion	230
C.1	Ferromagnetische Hysterese	234
C.2	Ferroelektrische Hysterese	235
C.3	Darstellung der Widerstands- und <i>Hall</i> -Effekt-Messungen an strukturierten Proben	237
C.4	<i>Van-der-Pauw</i> -Geometrie	239
C.5	Funktionsprinzip der Magnetisierungsmessungen	242
C.6	Magneto-optischer <i>Kerr</i> -Effekt	243
D.1	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes	246
D.2	Darstellung der Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Probe beim Rasterelektronenmikroskop	247
D.3	Prinzipielles Energieniveauschema eines <i>Excimer</i> -Lasers	248
D.4	Interferenzringe auf beschichteten Glasscheiben	249
E.1	Skizze des Presswerkzeuges	254
F.1	AFM-Messungen an vorbehandelten MgO-Substraten	256
F.2	AFM-Messungen an LaAlO ₃ -Substraten	258
F.3	AFM-Messung an einem vorbehandelten LSAT-Substrat	259
G.1	Massenspektrometermessung während des Vorgangs des Trockenätzens einer Man- ganatschicht	265

Tabellenverzeichnis

1.1	Strukturelle Parameter der Wurtzitstruktur von Zinkoxid	7
1.2	Ausgewählte Materialeigenschaften von Zinkoxid	7
1.3	Ausgewählte Materialeigenschaften von Bariumtitanat	24
2.1	Parameter für die Abbildung des Laserspots und die Berechnung der Energiedichte	63
2.2	Parameter des Rasterelektronenmikroskopes	73
3.1	Überblick über die Parameter für die Herstellung von BaTiO ₃ -Targets	78
3.2	Parameter und molare Mischungsverhältnisse zur Herstellung von Targets aus La _{1-x} Ca _x MnO ₃	79
3.3	Mengenangaben der Materialien für die Herstellung von La _{1-x} Ca _x MnO ₃ -Targets .	80
3.4	Überblick über die Parameter für die Herstellung von Targets aus La _{1-x} Ca _x MnO ₃	80
3.5	Parameter und Mengenangaben zur Herstellung von Targets aus Zinkoxid	82
3.6	Überblick über die Parameter für die Herstellung von Zinkoxid-Targets	83
3.7	Ausgangsstoffe und Mischungsverhältnisse für Targets aus ScAlMgO ₄	84
3.8	Überblick über die Parameter zur Herstellung von Targets	85
3.9	Parameter für die Vorbehandlung von SrTiO ₃ -Substraten	92
3.10	Parameter für die Vorbehandlung von NdGaO ₃ -Substraten	95
3.11	Ausgangsparameter der chemischen Vorbehandlung von Saphirsubstraten	98
3.12	Optimierte Parameter für die Vorbehandlung von Saphirsubstraten	101
3.13	Überblick über die Parameter zur Vorbehandlung der Substrate	102
4.1	Mögliche Gitteranpassungsschichten für Zinkoxid	131
4.2	Wachstumsparameter der La _{1-x} Ca _x MnO ₃ -Schichten	155
4.3	Strukturelle Eigenschaften der La _{1-x} Ca _x MnO ₃ -Schichten	159
4.4	Überblick über die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten aus La _{1-x} Ca _x MnO ₃	164
4.5	Übersicht über die Proben für die MOKE-Untersuchungen	167
4.6	Parameter zur Deposition von Supergittern	178
4.7	Strukturelle Eigenschaften der Supergitter	186
A.1	Übersicht über die 14 <i>Bravais</i> -Gitter	225
F.1	Parameter der Vorbehandlung der MgO-Substrate	257
F.2	Parameter der Vorbehandlung der LaAlO ₃ -Substrate	258
F.3	Parameter der Vorbehandlung der LSAT-Substrate	259

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Elektrische Messtechnik und Grundlagen der Elektrotechnik der Technischen Universität Braunschweig. Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Meinhard Schilling für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit, die interessante Themenstellung, die geschaffenen Freiräume, seine Anregungen und Ideen und die ständige Bereitschaft Fragen zu diskutieren
- Prof. Dr. Andreas Waag für die freundliche Übernahme des Koreferats
- Priv.-Doz. Dr. Andrey Bakin für die schnelle und unkomplizierte Übernahme des Prüfungsvorsitzes
- AOR Dr. Frank Ludwig, der jederzeit für konstruktive Gespräche zur Verfügung stand
- Allen wissenschaftlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die sehr gute Zusammenarbeit und die fruchtbaren und interessanten Diskussionen. Insbesondere: Dr. Erik Heim, Thilo Viereck (geb. Wawrzik), Dr. Martin Oehler, Timo Klingenberg, Dr. Matthias Karger, Marianne Gerloff, Erik Pennewitz, Dr. Sebastian Bieniek, Dr. Aidin Lak, Stefanie Milde, Dr. André Philipp Kaestner, Rainer Piel, Dr. Jan M. Scholtyssek, Dr. Stephan Lange und Dr. Michell Schimkanski. Herzlichen Dank für Eure Unterstützung und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und für jeden anderen wertvollen unterstützenden Beitrag.
- Allen Mitarbeitern der mit uns zusammenarbeitenden Institute der Technischen Universität Braunschweig die mit der Bereitstellung von Substraten, Durchführung von Messungen und vielen konstruktiven Gesprächen bei der Auswertung eine Bereicherung für diese Arbeit waren. Insbesondere:
 - Dr. Heiko Bremers, Priv.-Doz. Dr. Uwe Rossow und Prof. Dr. Andreas Hangleiter vom Institut für Angewandte Physik
 - Dr. Abdelhamid Elshaer, Dr. Vladimir Petukhov, Priv.-Doz. Dr. Andrey Bakin und Prof. Dr. Andreas Waag vom Institut für Halbleitertechnik

- Dirk Schulze Grachtrup, apl. Prof. Dr. Stefan Süllo, Priv.-Doz. Dr. Dirk Menzel, Dr. Stefan Weber, Dr. Ana Maria Racu, Prof. em. Dr. Joachim Schoenes, Patric Scheib und Prof. Dr. Peter Lemmens vom Institut für Physik der Kondensierten Materie
 - Dr. Olaf Helmecke und Prof. Dr. H. Menzel vom Institut für Technische Chemie
 - Peter Pfeiffer vom Institut für Werkstoffe
- Dr. Laurence Méchin und Prof. Dr. Stéphane Flament für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Ermöglichung der Durchführung von MOKE-Messungen während meines Forschungsaufenthaltes am GREYC- (*Groupe de Recherche en Informatique, Image, Automatique et Instrumentation de Caen*) laboratoire am ENSICAEN (*École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen*) in Frankreich, gefördert durch die ESF (*European Science Foundation*), im Rahmen des Wissenschaftsprogramms THIOX (*Thin Films for Novel Oxide Devices*). Die gemeinsame Arbeit mit vielen fruchtbaren Diskussionen hat sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.
 - Den von mir betreuten Studenten, die mit ihren Studien- und Diplomarbeiten an dieser Arbeit mitgewirkt haben und einen wichtigen Beitrag zur Untersuchung des PLD-Wachstums von oxidischen Multilagen geleistet haben. Insbesondere: Nils Heuer, Dr. Ralf Koppert, Robert Pilz, Heiko Fasold und Christian Wille. Es hat mir viel Freude gemacht mit Euch zu jeder erdenklichen Tages- und Nachtzeit zusammenzuarbeiten.
 - Allen Mitarbeitern der Werkstatt, insbesondere Harald Schmidt, Hartmut Müller und Jan Pfortner für die schnelle, unkomplizierte und qualifizierte Hilfe.
 - Allen Mitarbeitern des Institutes für Ihre ausgezeichnete administrative und technische Unterstützung. Insbesondere: Gabriele Weise, Tanja Coenen, Kerstin Franke, Sandra Engelhardt, Georg Dornig, Ralf Behme, Björn Kuhn und Alexander Schütt
 - Allen meinen Freunden danke ich für ihre Unterstützung und die Ausdauer mit der sie mir zur Seite standen. Insbesondere: Dr. Alexander Bößwetter, Johannes Ledig, Dr. Henning Krautwald, Dr. Moritz Neukrichner, Henning Böge und Verena Beister
 - Meiner Familie für die hervorragende Unterstützung und die motivierenden Worte während meiner gesamten Ausbildungszeit